

(19) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2003 年 10 月 9 日 (09.10.2003)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 03/082957 A1

- (51) 国際特許分類: C08G 81/00, 8/00
- (21) 国際出願番号: PCT/JP03/03736
- (22) 国際出願日: 2003 年 3 月 26 日 (26.03.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2002-093813 2002 年 3 月 29 日 (29.03.2002) JP  
特願2002-116131 2002 年 4 月 18 日 (18.04.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社三栄興業 (SAN-EI KOUGYOU CORPORATION) [JP/JP]; 〒341-0044 埼玉県 三郷市 戸ヶ崎三丁目 3 0 2 番地 Saitama (JP).

- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

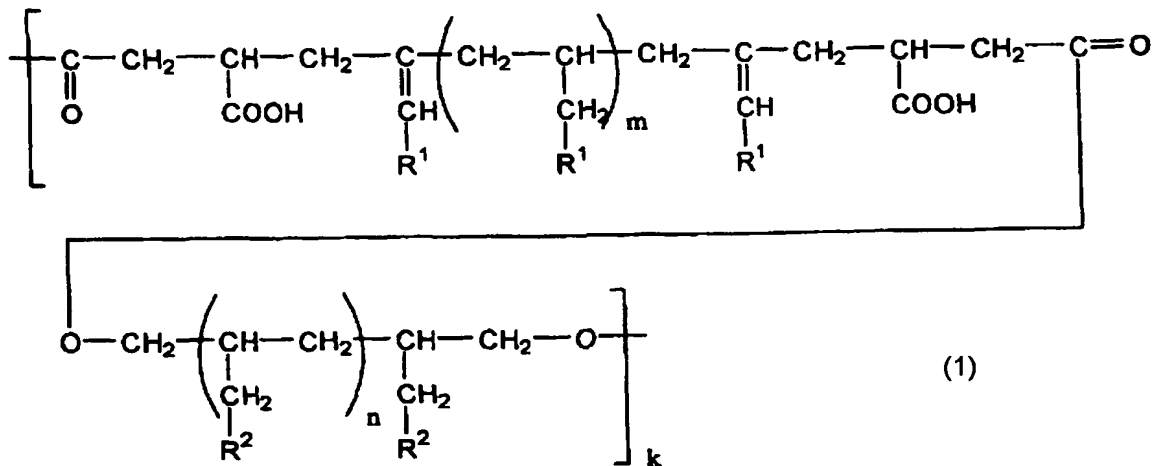
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

- (71) 出願人 および
- (72) 発明者: 澤口 孝志 (SAWAGUCHI, Takashi) [JP/JP]; 〒233-0006 神奈川県 横浜市 港南区 芹が谷五丁目 4 8-7 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 高木 千嘉, 外 (TAKAGI, Chiyoshi et al.); 〒102-0083 東京都 千代田区 麹町一丁目 1 0 番地 麹町 広洋ビル Tokyo (JP).

(54) Title: NOVEL POLYESTERIFIED BLOCK COPOLYMER AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: 新規なポリエステル化ブロック共重合体およびその製造方法



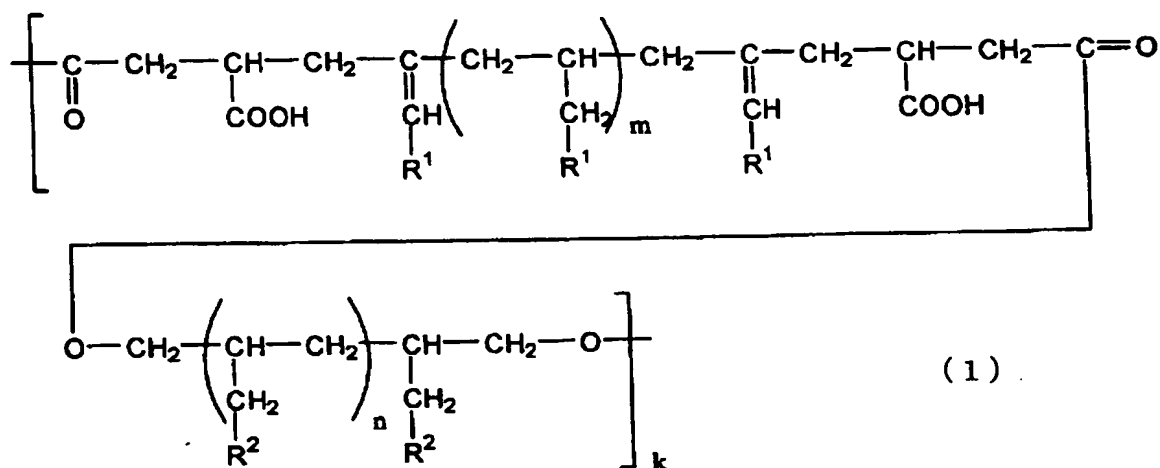
(1)

(57) Abstract: A polyesterified block copolymer represented by the general formula (1), (2) or (3) (for example, polyolefin/polyolefin block copolymer of the following general formula (1)), obtained by an esterification reaction between a terminal maleated polymer and a terminal hydroxylated polymer. Also, a process for producing the same is provided. (1) wherein each of R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> represents hydrogen or methyl; m is an integer of 10 to 200; n is an integer of 10 to 200; and k is an integer of 5 to 3000.

[続葉有]

WO 03/082957 A1

一般式（１）、（２）又は（３）で表される新規なポリエステル化ブロック共重合体（例えば、下記的一般式（１）で表されるポリオレフィン／ポリオレフィンブロック共重合体）であって、末端マレイン酸化重合体と末端ヒドロキシ化重合体とのエステル化反応によって得られるブロック共重合体およびその製造方法に関する：



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ はそれぞれ水素原子またはメチル基であり、 $m$ は10～200の整数、 $n$ は10～200の整数、 $k$ は5～3000の整数である。)

## 明細書

## 新規なポリエステル化ブロック共重合体およびその製造方法

## 5 技術分野

本発明は、新規なポリエステル化ブロック共重合体およびその製造方法に関する。さらに詳しくは、末端マレイン酸化重合体と末端ヒドロキシ化重合体とのエステル化反応によって得られる新規なポリエステル化ブロック共重合体およびその製造方法に関する。

10

## 背景技術

高分子化合物に新たな、または改善された種々の機能性を付与した機能性高分子の合成は、高分子化学の重要な課題である。しかしながら、高分子反応を利用して、前記機能性に貢献する官能基をポリマー鎖の特定の位置に導入することには、困難が伴い、このような機能性高分子の汎用的な合成方法が求められていた。

15 本発明が企図するのは、そのような汎用的方法を確立し、特定の機能性高分子の製造方法に応用して、新規な機能性高分子化合物の一群を創出することである。

例えば、3大汎用高分子の1つであるポリプロピレンは、安価で耐油性、耐薬品性に優れ、しかも環境負荷が少ないといった特徴を有する、優れた高分子材料である。しかしながら、ポリプロピレンは非極性の高分子であり、かつ官能基を導くことが困難であるために、他の極性物質との相互作用が乏しく、他の極性基を有する高分子との混合による強化が困難であることや、塗装性、接着性に劣るという問題点を有する。

20

近年、こうした問題点を解決するための新機能化ポリプロピレンに関する研究が活発に行われている。その1つとして、メタロセン系触媒を用いた重合反応によって合成した片末端ビニリデンポリプロピレンの官能基化とジブロック共重合化が挙げられる。これは重合条件の選択により、成長末端で $\beta$ 位の水素の脱離が選択的に起こり、片末端にビニリデン型の二重結合が生成することに基づくもの

25

である。片末端二重結合は、容易に様々な官能基に変換できるため、ポリプロピレンの機能化に非常に有用である。しかしながら、この場合、分子鎖中の官能基が、片末端にしか存在しないので、物性の改良に限界がある。このため、満足のいく新機能化ポリプロピレンが得られていないのが現状である。

5       また、別の例として、近年、メタロセン系触媒を用いたスチレンの重合により、シンジオタクチックポリスチレンが合成されてきた。シンジオタクチックポリスチレンは、その高い立体規則性により、汎用のポリスチレンと比較して、融点が高い、結晶性が高い、耐薬品性に優れる等の特徴を有している。このため、こうした特徴を活かすための用途開発が盛んに行われている。しかしながら、シンジ  
10       オタクチックポリスチレンは脆性であるという欠点を有している。この欠点を克服するために、様々な試みが行われているが、満足のいくものが得られていないのが現状である。

          このように、新機能化ポリプロピレンや機能性の改善されたポリスチレン等の機能性高分子化合物が汎用的な合成方法によって提供されれば、さらに多種の機能性高分子化合物の開発、製造へとつながる。  
15

#### 発明の開示

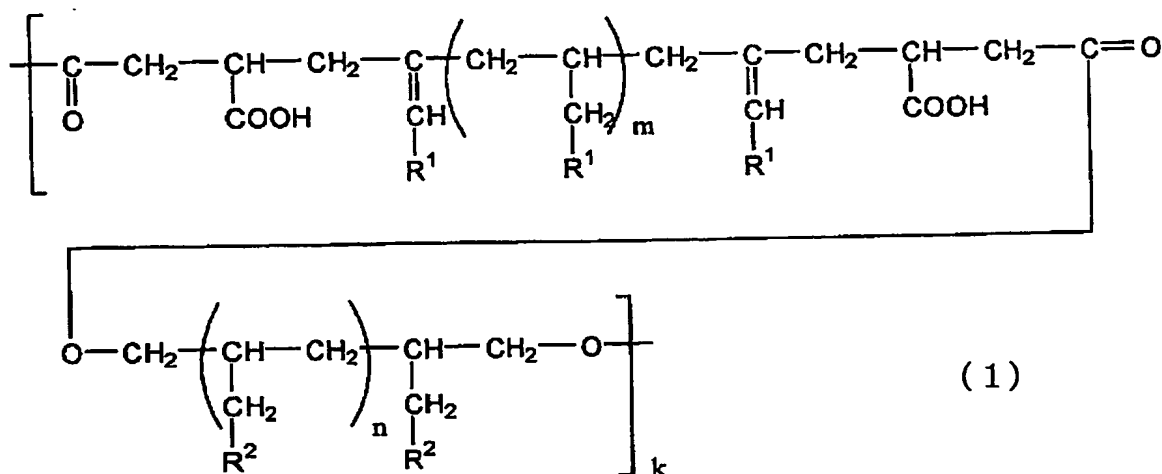
          本発明の目的は、1つの高分子合成上の戦略に基づいて、新機能を有する新規ポリオレフィン／ポリオレフィンブロック共重合体およびその製造方法を提供することである。  
20

          本発明の別の目的は、同様な合成戦略に基づいて、新機能を有する新規ポリスチレン／ポリエチレンブロック共重合体およびその製造方法を提供することである。

          そこで本発明者らは、1) 末端ビニリデン基（または末端ビニル基）含有重合体  
25       を末端マレイン酸化重合体に変換し、2) 前記末端ビニリデン基（または末端ビニル基）含有重合体と同種または異種の重合体を末端ヒドロキシル化重合体に変換し、3) 両者間のエステル化反応によってポリエステル化ブロック共重合体を合成する方法を利用して、前記の目的を達成しようとした。

まず、本発明者らは、ポリプロピレンおよびポリー１ーブテンの熱分解で得られるテレケリックポリプロピレンおよびテレケリックポリー１ーブテンの両末端のビニリデン基をマレイン酸化（無水マレイン酸化）したポリオレフィンと、前記両末端のビニリデン基をヒドロキシル化したポリオレフィンとの逐次エステル化反応について鋭意検討した結果、新規なポリオレフィン／ポリオレフィンブロック共重合体に到達し、本発明の１つ目的を達成した。

すなわち、本発明の１つの側面によれば、次の一般式（１）で表されるポリオレフィン／ポリオレフィンブロック共重合体が提供される。



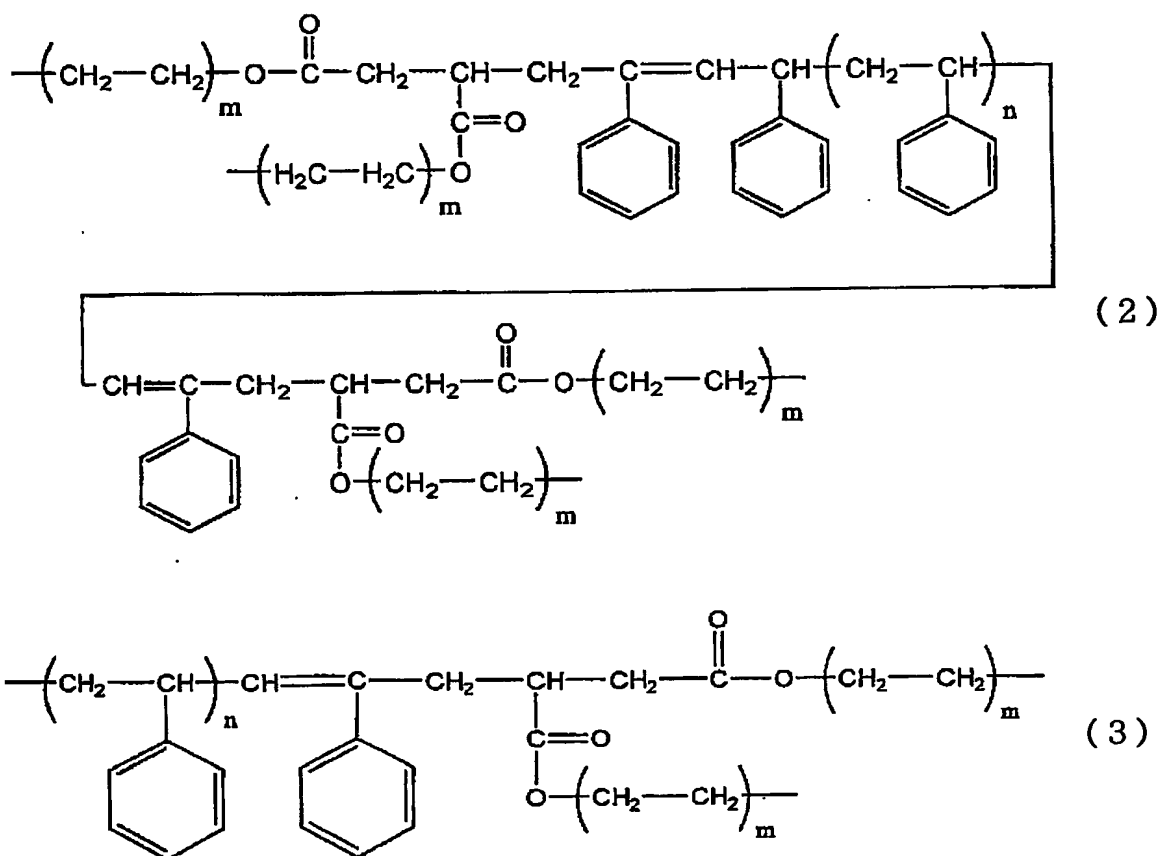
(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ はそれぞれ水素原子またはメチル基であり、 $m$ は10～200の整数、 $n$ は10～200の整数、 $k$ は5～3000の整数である。)

また、本発明によれば、アタクチックテレケリックポリプロピレン、イソタクチックテレケリックポリプロピレン、シンジオタクチックテレケリックポリプロピレン、イソタクチックテレケリックポリ-1-ブテンからなる群より選ばれるポリオレフィンとその両末端でヒドロキシル化し、別途、選択されたポリオレフィンと同一ポリオレフィンまたは異なるポリオレフィンを両末端で無水マレイン酸化し、さらに前記ヒドロキシル化ポリオレフィンと無水マレイン酸化ポリオレフィンとのエステル化反応によりブロック共重合体を得ることを特徴とする、ポリオレフィン／ポリオレフィンブロック共重合体の製造方法が提供される。

リオレフィン／ポリオレフィンブロック共重合体の製造方法が提供される。

次いで、本発明者らは、末端にビニリデン基を有するポリスチレンのビニリデン基をマレイン酸化（無水マレイン酸化）したポリスチレンと、末端にビニル基を有するポリエチレンをヒドロキシル化したポリエチレンとの逐次エステル化反応について鋭意検討した結果、新規なポリスチレン／ポリエチレンブロック共重合体に到達し、本発明を完成した。

すなわち、本発明の第2の側面によれば、次の一般式（2）または一般式（3）で表されるポリスチレン／ポリエチレンブロック共重合体を提供される。



10 （式中、 $m$ は500～50000の整数、 $n$ は50～5000の整数である）

また、本発明によれば、無水マレイン酸化ポリスチレンとヒドロキシル化ポリエチレンとのエステル化反応によりブロック共重合体を得ることを特徴とする、ポリスチレン／ポリエチレンブロック共重合体の製造方法が提供される。

図1は、SPS-MAのIRデータを示す図である。

図2は、PE-OHのIRデータを示す図である。

図3は、PE-TVDおよびPE-OHの $^{13}\text{C}$ NMRデータを示す図である。

5 図4は、aPP-OH、sPP-MAおよびaPP-b-sPPのGPC曲線を示す図である。

図5は、aPP-OH、sPP-MAおよびaPP-b-sPPのDSC曲線を示す図である。

10 図6は、aPP-OH、iPP-MAおよびaPP-b-iPPのGPC曲線を示す図である。

図7は、aPP-OH、iPP-MAおよびaPP-b-iPPのDSC曲線を示す図である。

図8は、iPP-OH、sPP-MAおよびiPP-b-sPPのGPC曲線を示す図である。

15 図9は、iPP-OH、sPP-MAおよびiPP-b-sPPのDSC曲線を示す図である。

図10は、iPP-b-sPPのGPC曲線の圧力依存性を示す図である。

図11は、iPB-MA、iPP-OHおよびiPB-b-iPPのDSC曲線を示す図である。

20 図12は、iPB-b-iPP、iPP-OHおよびiPB-MAのGPC曲線、分子量および分散度を示す図である。

図13は、iPP-b-iPP、iPP-OH、iPB-MAのFT-IRデータを示す図である。

図14は、SPS-b-PEのIRデータを示す図である。

25 図15は、SPS-b-PEのDSC曲線を示す図である。

図16は、SPSシートのDMA曲線を示す図である。

図17は、PE-TVDのDMA曲線を示す図である。

図18は、SPSとPEのブレンド物のDMA曲線を示す図である。

図19は、SPS-b-PEのDMA曲線を示す図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の構成ならびに好ましい実施の形態について、詳しく説明する。

## 5 本発明の第1の側面

本発明は、ポリオレフィン（例えば、ポリプロピレンまたはポリ-1-ブテン）の熱分解によって得られる、熱分解生成物である両末端ビニリデン基含有テレケリックポリオレフィンを出発原料とする。

ポリプロピレンは、熱分解により主鎖がランダムに切断され、低分子量化する。  
10 Macromolecules, 28, 7973(1995)に開示されているように、ポリプロピレンの熱分解を高度に制御することにより、両末端にビニリデン基を有するテレケリックポリプロピレンを高収率で選択的に合成できる。このようなテレケリックポリプロピレンは、数平均分子量 $M_n$ が1000～10000程度、分散度 $M_w/M_n$ が2以下、1分子当たりのビニリデン基の平均数が1.8程度であり、分解前の原料ポリプロピレンの立体規則性を保持しているという特性を備える。分解前の原料ポリプロピレンの重量平均分子量は、好ましくは1万～100万の範囲内、さらに好ましくは20万～80万の範囲内である。

前記熱分解に際して、熱分解装置としては、Journal of Polymer Science : Polymer Chemistry Edition, 21, 703(1983)に開示された装置を用いることができる。パイレックス<sup>(R)</sup>ガラス製熱分解装置の反応容器内にポリプロピレンを入れて、減圧下、熔融ポリマー相を窒素ガスで激しくバブリングし、揮発性生成物を抜き出すことにより、2次反応を抑制しながら、所定温度で所定時間、熱分解反応させる。熱分解反応終了後、反応容器中の残存物を熱キシレンに溶解し、熱時濾過後、アルコールで再沈殿させ精製する。再沈物を濾過回収して、真空乾燥することによりテレケリックポリプロピレンが得られる。  
20 25

熱分解条件は、分解前のポリプロピレンの分子量と最終目的物のブロック共重合体の1次構造からテレケリックポリプロピレンの分子量を予測し、予め実施した実験の結果を勘案して調整する。熱分解温度は300℃～450℃範囲が好ま



しい。300℃より低い温度では、ポリプロピレンの熱分解反応が十分に進行しない恐れあり、450℃より高い温度では、テレケリックポリプロピレンの劣化が進行する恐れがある。

同様に、ポリ-1-ブテンを高度制御熱分解すると、両末端にビニリデン基を有するテレケリックポリ-1-ブテンが生成する。

前述した方法で得られたアタクチックテレケリックポリプロピレン、イソタクチックテレケリックポリプロピレン、シンジオタクチックテレケリックポリプロピレン、イソタクチックテレケリックポリ-1-ブテンからなる群より選ばれるポリオレフィンをその両末端でヒドロキシ化してヒドロキシ化ポリオレフィンを調製する。

ヒドロキシ化反応は、テレケリックポリオレフィンの両末端のビニリデン二重結合を、ヒドロホウ素化に続く、酸化反応によってヒドロキシ化することにより達成される。本発明の1つの実施形態では、テトラヒドロフランを溶媒とし、まずホウ素化試薬をポリオレフィンに加えてヒドロホウ素化する。ここで、ホウ素化試薬としては、好ましくは9-ボランビシクロノナンやボラン-テトラヒドロフラン錯体を用いることができる。ヒドロホウ素化後の反応溶液に過酸化水素水を加え、酸化してヒドロキシ化テレケリックポリオレフィン（例えば、ヒドロキシ化テレケリックプロピレン）が得られる。

また、別途、前記選択されたポリオレフィンと同一（同一種）のポリオレフィン、または異なる（異なる種）ポリオレフィンをその両末端でマレイン酸化（好ましくは、無水マレイン酸化）してマレイン酸化ポリオレフィンを調製する。

無水マレイン酸化反応は、熱分解で得られたテレケリックポリオレフィンの両末端のビニリデン基を、アルダー・エン反応によって無水マレイン酸化することにより達成される。本発明の1つの実施形態では、デカヒドロナフタレンを溶媒とし、無水マレイン酸およびジブチルヒドロキシルエン等の酸化防止剤を添加し、窒素ガス気流中、攪拌しながら反応させると無水マレイン酸化テレケリックポリオレフィン（例えば、無水マレイン酸化テレケリックポリプロピレン）が得られる。

本発明のポリオレフィン／ポリオレフィン共重合体は、前述のように調製したヒドロキシ化テレケリックポリオレフィンと無水マレイン酸化テレケリックポリオレフィンとを、例えば、p-トルエンスルホン酸等の触媒存在下、エステル化反応させることにより得られる。

- 5      エステル化反応の反応条件は、特に制限されないが、減圧下、無溶媒であることが好ましい。なお、生成した共重合体の加水分解を防ぐため、系から水分を除去しておくことが望ましい。

- 10      本発明のポリオレフィン／ポリオレフィン共重合体における繰返し単位数については、一般式(1)中の $m$ が10～200の整数であり、好ましくは20～150の整数である。また、 $n$ は10～200の整数であり、好ましくは20～150の整数である。さらに、 $k$ は5～3000の整数であり、好ましくは10～2000の整数である。

- 15      本発明のポリオレフィン／ポリオレフィン共重合体は、実施例で示すように高分子量であるため、分子鎖の絡み合いが充分であり、その結果、フィルム等に成形可能であり、様々な分野での応用が期待できる。

#### 本発明の第2の側面

本発明は、末端にビニリデン基を有するポリスチレンを出発原料とするが、その製造方法は、特に限定されない。好適には、ポリスチレンの熱分解によって得られる、末端ビニリデン基含有ポリスチレンを使用する。

- 20      前記熱分解に際して、具体的には、ポリスチレンを不活性雰囲気下、20mmHg以下の圧力、270～500℃の温度で、好ましくは10mmHg以下の圧力、300～400℃の温度で熱分解する。この場合、熱分解後、反応器内の残存物を再沈殿精製して、末端ビニリデン基含有ポリスチレンが非揮発性化合物として得られる。なお、反応器については、前述のポリオレフィン用の熱分解装置を使用  
25      できる。末端ビニリデン基含有ポリスチレンのビニリデン基は、分子鎖の少なくとも一方の末端（すなわち、片末端）についていればよく、両末端であってもよい。

本発明に用いる末端ビニリデン基含有ポリスチレンは、その立体構造がシンジ

オタクチック構造であることが好ましい。シンジオタクチック構造とは、炭素－炭素結合から形成される主鎖に対して、側鎖にあるフェニル基が交互に反対方向に位置する立体構造を指す。そのタクティシティーは同位体元素による核磁気共鳴法により定量される。このような方法により測定されるタクティシティーは連続する複数個の構成単位の存在割合、例えば2個の場合はダイアッド、3個の場合はトリアッド、5個の場合はペンタッドによって示すことができる。本発明におけるシンジオタクチックポリスチレンとしては、通常、ラセミダイアッドで75%以上、好ましくは85%以上、もしくはラセミペンダットで30%以上、好ましくは50%以上のシンジオタクティシティーを有するものを主体とするのが良い。

また、本発明は、末端にビニル基を有するポリエチレンを出発原料とするが、その製造方法は、特に限定されない。好適には、Phillips 法によって得られる、末端ビニル基含有ポリエチレンを使用する。

ヒドロキシル化反応は、ポリエチレンの末端のビニル二重結合を、ヒドロホウ素化に続く、酸化反応によってヒドロキシル化することにより達成される。本発明の1つの実施形態では、テトラヒドロフランを溶媒とし、まずホウ素化試薬をポリエチレンに加えてヒドロホウ素化する。ここで、ホウ素化試薬としては、好ましくは9-ボランビシクロノナンを用いることができる。ヒドロホウ素化後の反応溶液に過酸化水素水を加え、酸化してヒドロキシル化ポリエチレンが得られる。

無水マレイン酸化反応は、ポリスチレンの末端ビニリデン基を、前述のように無水マレイン酸化することにより達成される。本発明の1つの実施形態では、デカヒドロナフタレンを溶媒とし、無水マレイン酸およびジブチルヒドロキシトルエン等の酸化防止剤を添加し、窒素ガス気流中、攪拌しながら反応させると無水マレイン酸化ポリスチレンが得られる。

本発明のポリスチレン／ポリエチレン共重合体は、前述のように調製したヒドロキシル化ポリスチレンと無水マレイン酸化ポリエチレンとを、溶媒中、または無溶媒で、加熱してエステル化反応させることにより得られる。この場合、反応

温度は、好ましくは60～300℃の範囲内であり、さらに好ましくは100～280℃の範囲内である。なお、必要に応じてp-トルエンスルホン酸等の触媒を用いてもよい。

5 本発明のポリスチレン／ポリエチレンブロック共重合体における繰り返し単位数については、一般式(2)および(3)中のmは500～50000の範囲、好ましくは1000～40000の範囲の整数であり、nは50～5000の範囲、好ましくは100～4000の範囲の整数である。

10 本発明のポリスチレン／ポリエチレンブロック共重合体は、ミクロ相分離が起こっていると推測される。粘弾性測定すると、120～220℃の高温領域においてゴム状態が維持されるという特徴を有しており、耐衝撃性が要求される用途への展開が期待できる。

#### 実施例

15 以下、実施例により、本発明をより具体的に説明する。ただし、本発明は本実施例に限定されるものではない。なお、本実施例では以下の略号を用いた。

PP-OH：ヒドロキシ化ポリプロピレン

PP-MA：無水マレイン酸化ポリプロピレン

aPP：アタクチックポリプロピレン

iPP：イソタクチックポリプロピレン

20 sPP：シンジオタクチックポリプロピレン

iPB：イソタクチックポリブチレン

PP-b-PP：ポリプロピレン／ポリプロピレンブロック共重合体

PB-b-PP：ポリ-1-ブテン／ポリプロピレンブロック共重合体

SPS：シンジオタクチックポリスチレン

25 SPS-TVD：ビニリデン基末端シンジオタクチックポリスチレン

SPS-MA：無水マレイン酸化シンジオタクチックポリスチレン

PE：ポリエチレン

PE-TVD：ビニル基末端ポリエチレン

PE-OH : ヒドロキシル化ポリエチレン

SPS-b-PE : シンジオタクチックポリスチレン／ポリエチレンブロック  
共重合体

本実施例では以下の実験装置を使用した。

5 GPC : HLC-8121GPC/HT (東ソー(株)製)

DSC : TG/DTA6200 (セイコー電子工業(株)製)

FT-IR : 1600-FT-IR (パーキンエルマー社(株)製)

(製造例1) SPSの熱分解

10 数平均分子量Mnが75000のSPSペレット (出光石油(株)製) を温度390℃、時間60分の条件で熱分解し、反応後、反応器内の残存物を再沈殿精製して、SPS-TVDを得た。得られたSPS-TVDの数平均分子量Mnは、12000、分散度Mn/Mwは2.0、1分子当たりの末端ビニリデン基の平均数fは0.92であった。

(製造例2) SPS-TVDの無水マレイン酸化

15 フラスコにSPS-TVDを1.5g加え、さらに無水マレイン酸、ブチルヒドロキシトルエンをモル比で1:42:1.68となるように加えた。反応装置に、温度計、上部にシリカゲルを取付けた還流器、および窒素ガス風船付キャビラリーを設置した。溶媒として30mlのデカヒドロナフタレンを用い、180℃のオイルバス中で24時間反応させた。反応後、沈殿溶媒として250ml  
20 のアセトンを用い、熱濾過を行った。得られた沈殿物を吸引濾過により回収し、減圧乾燥によってSPS-MAを得た。SPS-MAのIRデーターを図1に示す。

(製造例3) PE-TVDのヒドロキシル化

25 フラスコにPE-TVD (昭和油化(株)製) 1gとテトラヒドロフラン40mlを加え、窒素ガス風船付還流器、注入器、温度計、および真空ポンプと接続した。フラスコを液体窒素につけて、中の試料を溶媒ごと凍らせ、フラスコ内を真空ポンプで脱気し、風船から窒素ガスを封入した後、室温に戻して試料を溶かした。この操作を繰り返し、窒素置換を行った。その後、ホウ素化試薬として、ボラン

ーテトラヒドロフラン錯体（関東化学(株)製）を注入器で加え、窒素雰囲気下、70℃のオイルバス中で攪拌しながら、5時間反応させた。

反応後、フラスコをアイスバスで0℃付近に冷却し、水酸化ナトリウム、メタノール、35%過酸化水素水を滴下した。その後、50℃のオイルバス中、15時間反応させた。フラスコ内の溶液を反応溶液の2倍量のメタノールに注いだ。沈殿物を濾過してポリマーを採取し、メタノール中で2時間還流した。再び、ポリマーを濾過により回収し、50℃で減圧乾燥し、PE-OHを得た。PE-OHのIRデータを図2に示す。原料PE-TVDおよび生成物PE-OHの<sup>1</sup><sup>3</sup>CNMRデータを図3に示す。

#### 10 (実施例1) ポリプロピレン／ポリプロピレンブロック共重合体(aPP-b-sPP)の合成

ナスフラスコにaPP-OHを0.22g、sPP-MAを0.11g、触媒としてp-トルエンスルホン酸を0.0087g仕込み、2方コックを装着した。次いで、フラスコ内を1～2mmHgに減圧し、190℃で24時間、熔融状態で  
15 反応させた。反応終了後、フラスコを室温に戻し、そのまま共重合体aPP-b-sPPを0.31g回収した。原料および共重合体のGPC曲線を図4に、原料および共重合体のDSC曲線を図5に、そして原料および共重合体の分子量、分散度、融点および融解エンタルピーを表1に示す。

表 1

|           | Mn×10 <sup>-3</sup> | Mw/Mn | T <sub>m</sub> (°C) | ΔH (J/g) |
|-----------|---------------------|-------|---------------------|----------|
| aPP-OH    | 4.95                | 2.53  | —                   | —        |
| sPP-MA    | 2.89                | 2.16  | 131.0               | 50.5     |
| aPP-b-sPP | 10.9                | 7.41  | 115.0               | 17.5     |

#### 20 (実施例2) ポリプロピレン／ポリプロピレンブロック共重合体(aPP-b-iPP)の合成

ナスフラスコにaPP-OHを0.31g、iPP-MAを0.23g、触媒と

してp-トルエンスルホン酸を0.0060 g仕込み、2方コックを装着した。次いで、フラスコ内を1~2 mmHg に減圧し、190℃で24時間、熔融状態で反応させた。反応終了後、フラスコを室温に戻し、そのまま共重合体aPP-b-iPPを0.52 g回収した。原料および共重合体のGPC曲線を図6に、原料および共重合体のDSC曲線を図7に、そして原料および共重合体の分子量、分散度、融点および融解エンタルピーを表2に示す。

表 2

|           | $M_n \times 10^{-3}$ | $M_w/M_n$ | $T_m (^{\circ}C)$ | $\Delta H (J/g)$ |
|-----------|----------------------|-----------|-------------------|------------------|
| aPP-OH    | 4.39                 | 2.63      | —                 | —                |
| iPP-MA    | 3.11                 | 2.65      | 144.6             | 154.9            |
| aPP-b-iPP | 15.1                 | 7.44      | 149.3             | 65.0             |

# 10 (実施例3) ポリプロピレン/ポリプロピレンブロック共重合体(iPP-b-sPP)の合成

ナスフラスコにiPP-OHを0.25 g、sPP-MAを0.26 g、触媒としてp-トルエンスルホン酸を0.011 g仕込み、2方コックを装着した。次いで、フラスコ内を1~2 mmHg に減圧し、190℃で24時間、熔融状態で反応させた。反応終了後、フラスコを室温に戻し、そのまま共重合体iPP-b-sPPを0.48 g回収した。原料および共重合体のGPC曲線を図8に、原料および共重合体のDSC曲線を図9に、原料および共重合体の分子量、分散度、融点および融解エンタルピーを表3に示す。

表 3

|           | $M_n \times 10^{-3}$ | $M_w/M_n$ | $T_m (^{\circ}C)$ | $\Delta H (J/g)$ |
|-----------|----------------------|-----------|-------------------|------------------|
| iPP-OH    | 3.04                 | 2.38      | 152.6             | 110.2            |
| sPP-MA    | 2.89                 | 2.16      | 131.0             | 50.5             |
| iPP-b-sPP | 9.64                 | 15.7      | 139.1             | 55.2             |

(実施例4) ポリプロピレン／ポリプロピレンブロック共重合体 (iPP-b-sPP) の合成

ナスフラスコに iPP-OH を 0.22 g、sPP-MA を 0.23 g、触媒として p-トルエンスルホン酸を 0.0093 g 仕込み、2 方コックを装着した。次いで、フラスコ内を 30 mmHg に減圧し、190℃で 24 時間、熔融状態で反応させた。反応終了後、フラスコを室温に戻し、そのまま共重合体 iPP-b-sPP を 0.44 g 回収した。得られた共重合体の GPC 曲線を図 10 に示す。

10 (実施例5) ポリプロピレン／ポリプロピレンブロック共重合体 (iPP-b-sPP) の合成

ナスフラスコに iPP-OH を 0.21 g、sPP-MA を 0.22 g、触媒として p-トルエンスルホン酸を 0.0088 g 仕込み、2 方コックを装着した。次いで、常圧下、190℃で 24 時間、熔融状態で反応させた。反応終了後、フラスコを室温に戻し、そのまま共重合体 iPP-b-sPP を 0.42 g 回収した。得られた共重合体の GPC 曲線を図 10 に示す。

15 (実施例6) ポリプロピレン／ポリプロピレンブロック共重合体 (iPP-b-iPP) の合成

ナスフラスコに iPP-OH を 0.23 g、iPB-MA を 0.24 g、触媒として p-トルエンスルホン酸を 0.0093 g 仕込み、2 方コックを装着した。次いで、フラスコ内を 1～2 mmHg に減圧し、190℃で 24 時間、熔融状態で反応させた。反応終了後、フラスコを室温に戻し、そのまま共重合体 iPB-b-iPP を 0.40 g 回収した。原料および共重合体の融解エンタルピーおよび融点を表 4 に、原料および共重合体の DSC 曲線を図 11 に、原料および共重合体の GPC 曲線、分子量および分散度を図 12 に、原料および共重合体の FT-IR データを図 13 に示す。



表 4

| sample    | Melting enthalpy<br>(mJ/mg) | T <sub>m</sub> (°C) |
|-----------|-----------------------------|---------------------|
| iPB-b-iPP | 91.4                        | 140.1               |
| iPP-OH    | 173.5                       | 152.5               |
| iPB-MA    | 53.9                        | 89.4                |

(実施例6) ポリスチレン／ポリエチレンブロック共重合体 (SPS-b-PE) の合成 (溶液系)

- 5 反応の副生成物として生じる水分を除去できる反応装置を用いた。フラスコ内に蒸留トルエン120ml、PE-OHを2.0g、SPS-MAを1.0g、触媒としてp-トルエンスルホン酸を0.01g仕込み、還流下で140°C、24時間反応させた。反応後、沈殿溶媒にメタノールを用い、熱濾過を行った。沈殿物を吸引濾過により回収し、減圧乾燥によって乾燥させ、SPS-b-PEを得た。
- 10 SPS-b-PEのIRデータを図14に、DSC曲線を図15示す。

(実施例7) ポリスチレン／ポリエチレンブロック共重合体 (SPS-b-PE) の合成 (熔融系)

- 15 フラスコ内にPE-OHを0.6g、SPS-MAを0.3g、触媒としてアンバリスト (アルドリッチケミカル(株)製) を0.01g仕込み、窒素置換後、10mmHg以下の減圧状態で300°Cにて24時間反応させた。反応後、生成物をキシレンに溶解し、沈殿溶媒としてメタノールを用いて熱濾過を行った。沈殿物を吸引濾過により回収し、減圧乾燥によって乾燥させ、SPS-b-PEを得た。

(参考例1) 粘弾性測定 (DMA)

- 20 SPSシート、PE-TVD、SPSとPEのブレンド物およびSPS-b-PEの粘弾性挙動を周波数10Hz、昇温速度5°C/分の条件で引張りモードにて評価した。結果を図16～図19に示す。図18と図19の比較から判るように、ポリスチレン／ポリエチレンブロック共重合体のDMAでは、ブレンド物のDMAにはない高温状態のゴム領域が出現する。

### 産業上の利用可能性

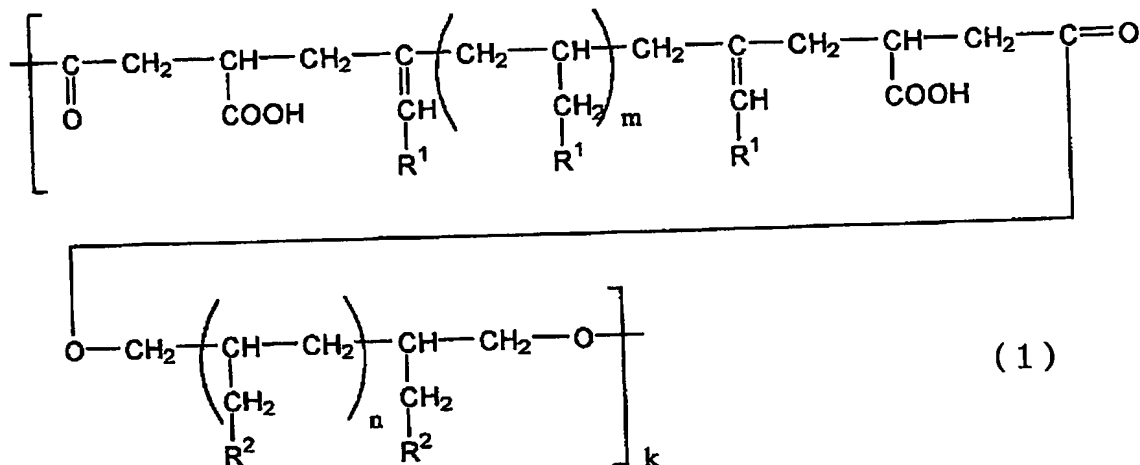
本発明のポリオレフィン／ポリオレフィンブロック共重合体は、従来にない高分子量である。特に、減圧下、無溶媒の条件で製造したブロック共重合体は超高  
5 分子量である。このため、分子鎖の絡み合いが充分起こり、フィルムとして成形可能である。

本発明のポリスチレン／ポリエチレンブロック共重合体は、ミクロ相分離が起こっているため、高温状態でもゴム状態が維持されるという新規な特性を有する。このような特性は、ブロック共重合体の原料であるポリスチレンやポリエチレン  
10 の特性からは予想できないものである。

本発明の製造方法にしたがえば、末端マレイン酸化重合体と末端ヒドロキシル化重合体とのエステル化反応によって新規なポリエステル化ブロック共重合体が製造され、出発原料を適当に選択することにより、ポリオレフィン／ポリオレフィンブロック共重合体およびポリスチレン／ポリエチレンブロック共重合体等の  
15 新規な機能性を備える高分子化合物を得ることができる。

## 請求の範囲

1. 下記の一般式(1)で表されるポリオレフィン/ポリオレフィンブロック共重合体。

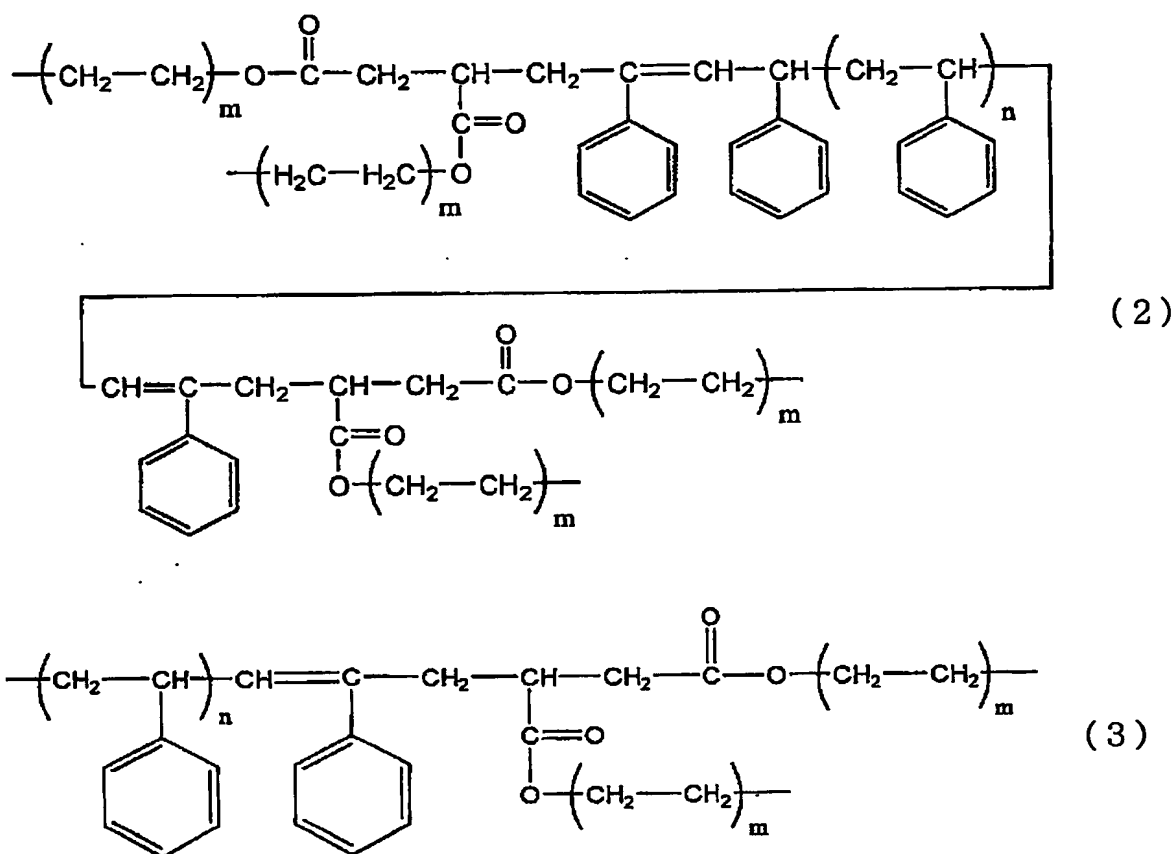


(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ はそれぞれ水素原子またはメチル基であり、 $m$ は10～200の整数、 $n$ は10～200の整数、 $k$ は5～3000の整数である。)

2. アタクチックテレケリックポリプロピレン、イソタクチックテレケリックポリプロピレン、シンジオタクチックテレケリックポリプロピレン、イソタクチックテレケリックポリ-1-ブテンからなる群より選ばれる化合物をその両端でヒドロキシル化し、別途、選択されたポリオレフィンと同一ポリオレフィンまたは異なるポリオレフィンを両末端で無水マレイン酸化し、さらに前記ヒドロキシル化ポリオレフィンと無水マレイン酸化ポリオレフィンとのエステル化反応によりブロック共重合体を得る、ポリオレフィン/ポリオレフィンブロック共重合体の製造方法。

3. 前記エステル化反応を減圧下、無溶媒で行う請求項2記載のポリオレフィン/ポリオレフィンブロック共重合体の製造方法。

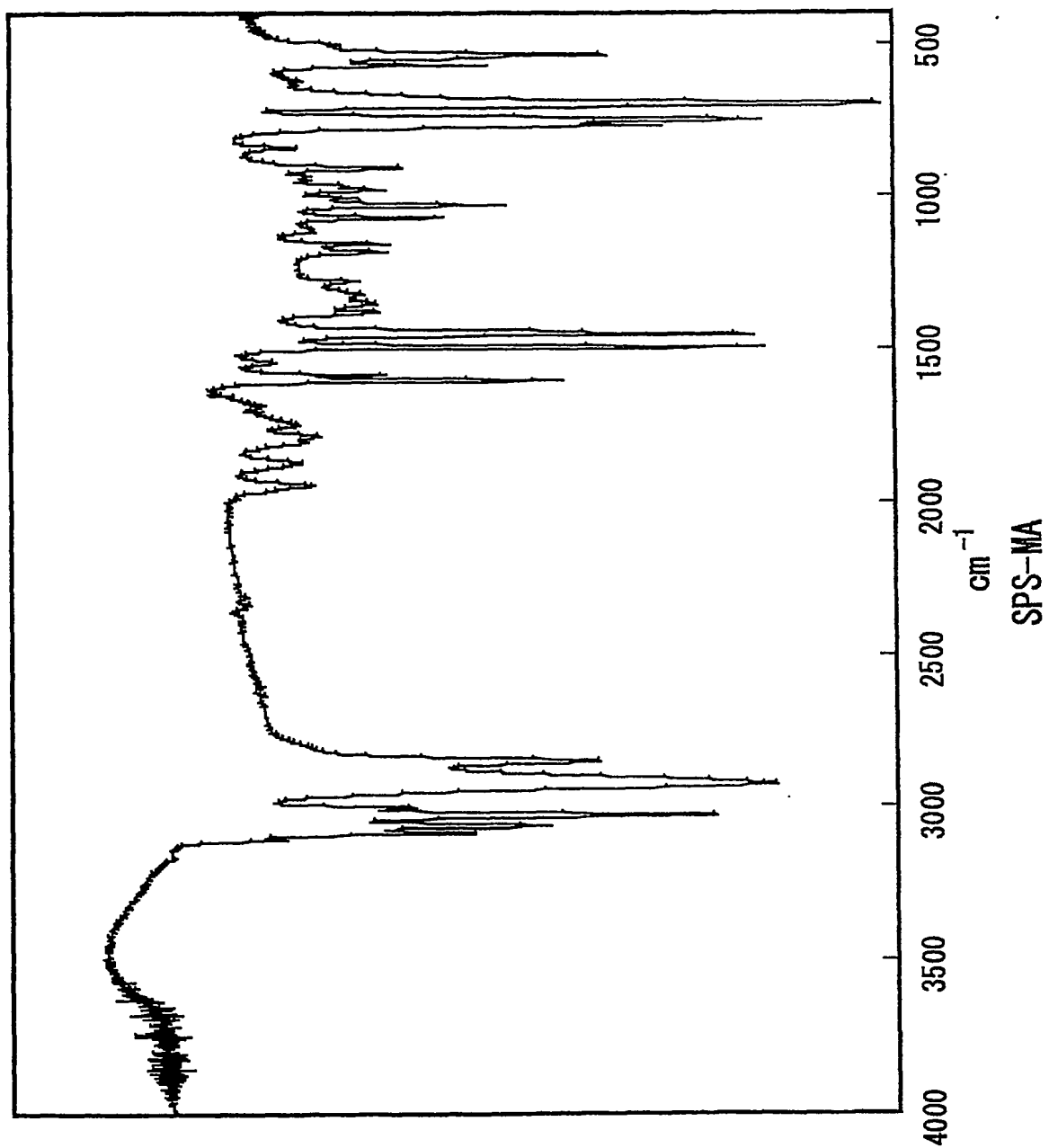
4. 下記一般式(2)または(3)で表されるポリスチレン／ポリエチレンブロック共重合体。



(式中、mは500～50000の整数、nは50～5000の整数である。)

5. 無水マレイン酸化ポリスチレンとヒドロキシル化ポリエチレンとのエステル反応によりポリスチレン／ポリエチレンブロック共重合体を得る、ポリスチレン／ポリエチレンブロック共重合体の製造方法。

1/19



2/19

2

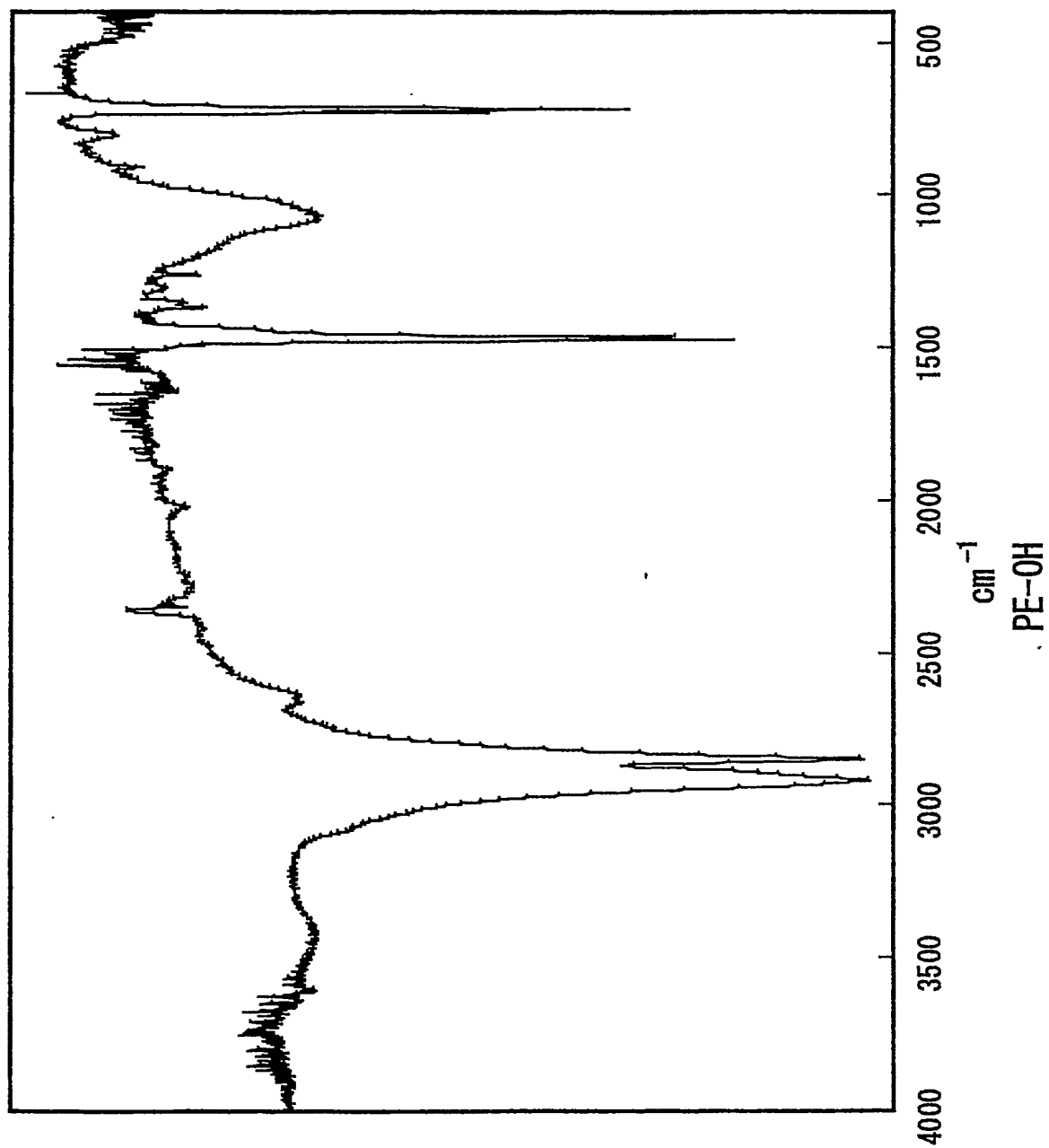
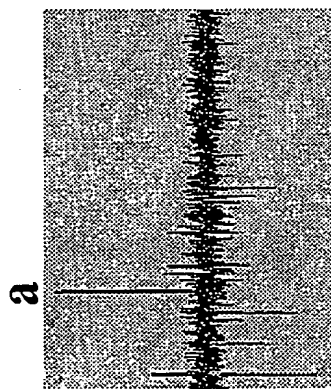
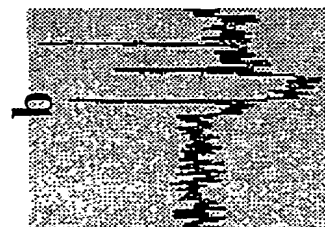


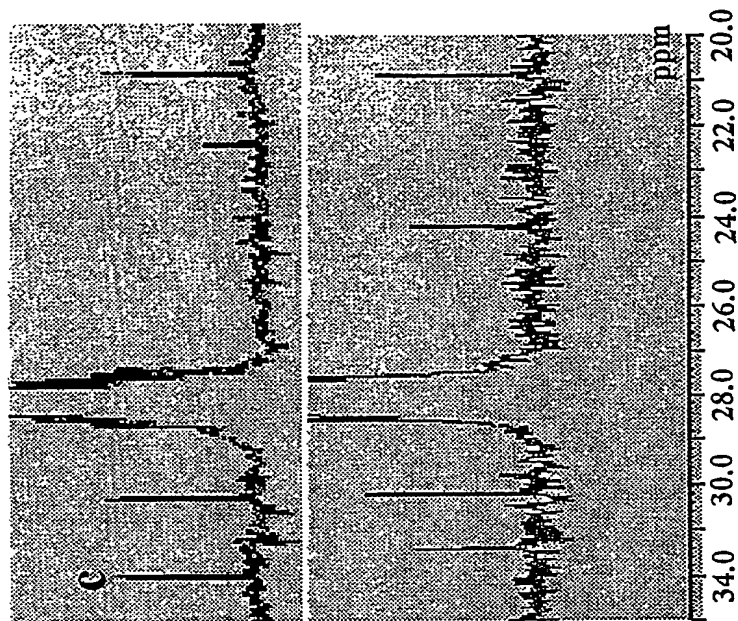
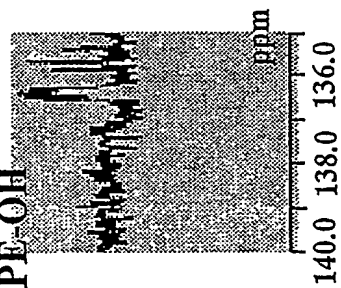
図 3



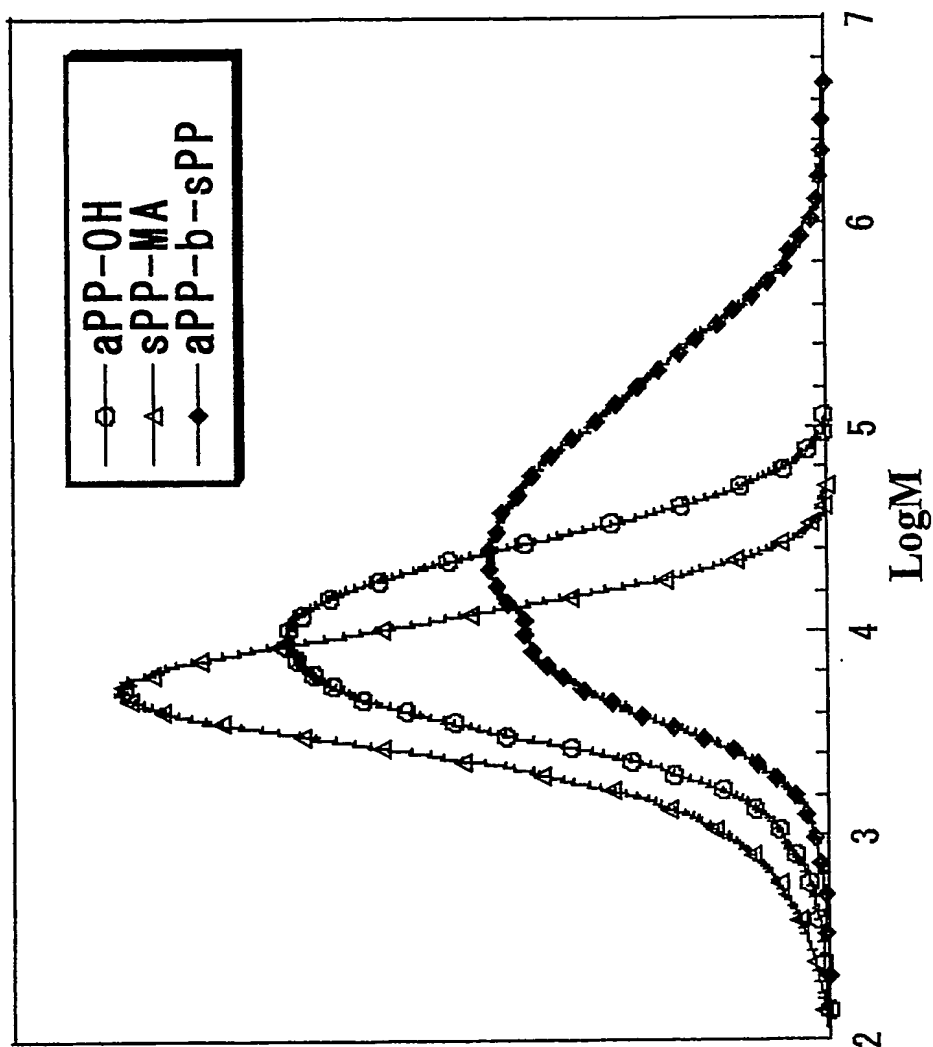
PE-TVD



PE-OH

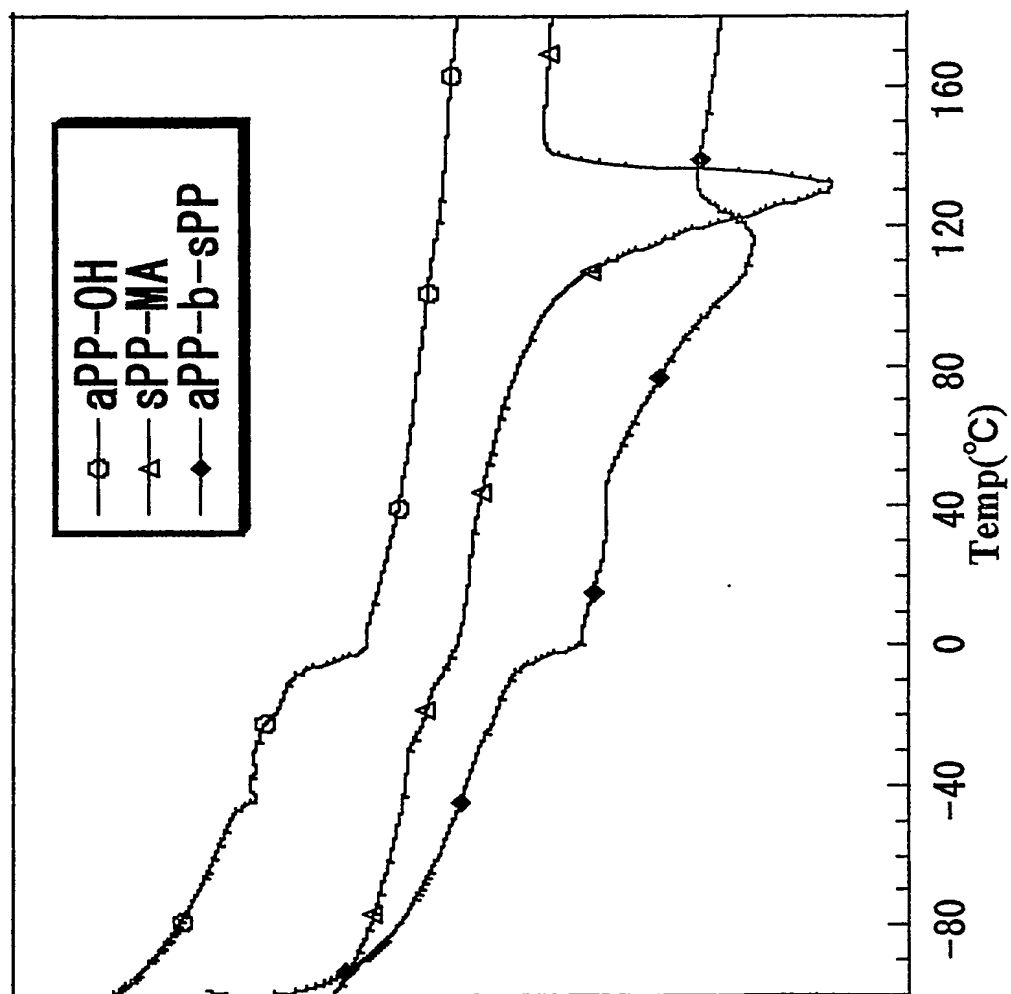
<sup>13</sup>C-NMR spectra

4/19

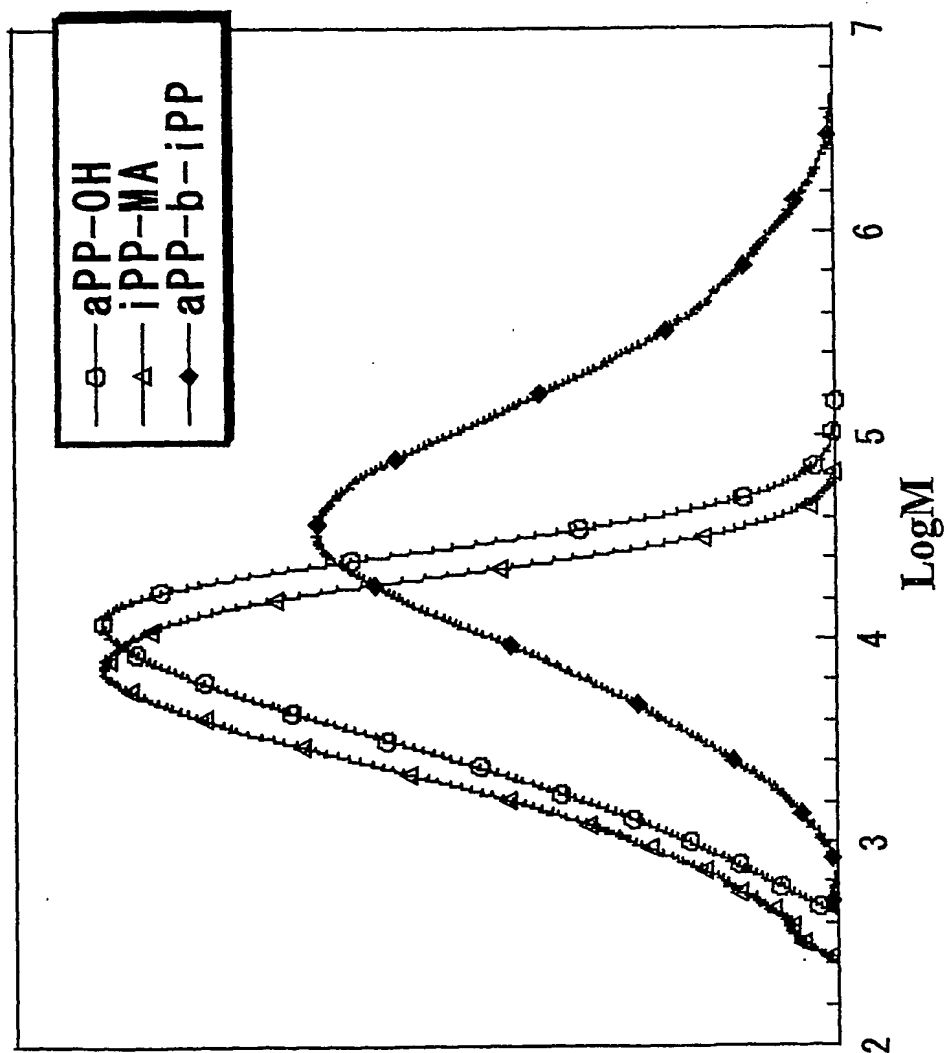


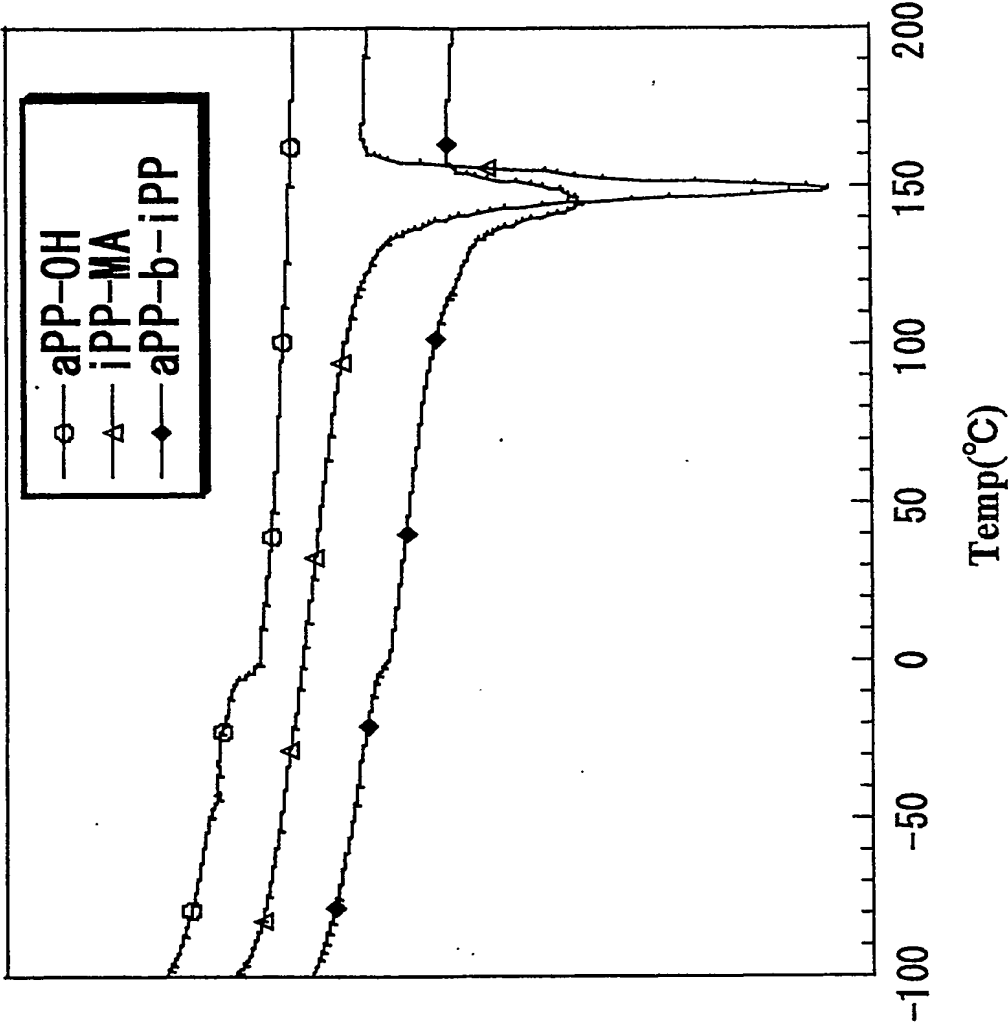


5/19

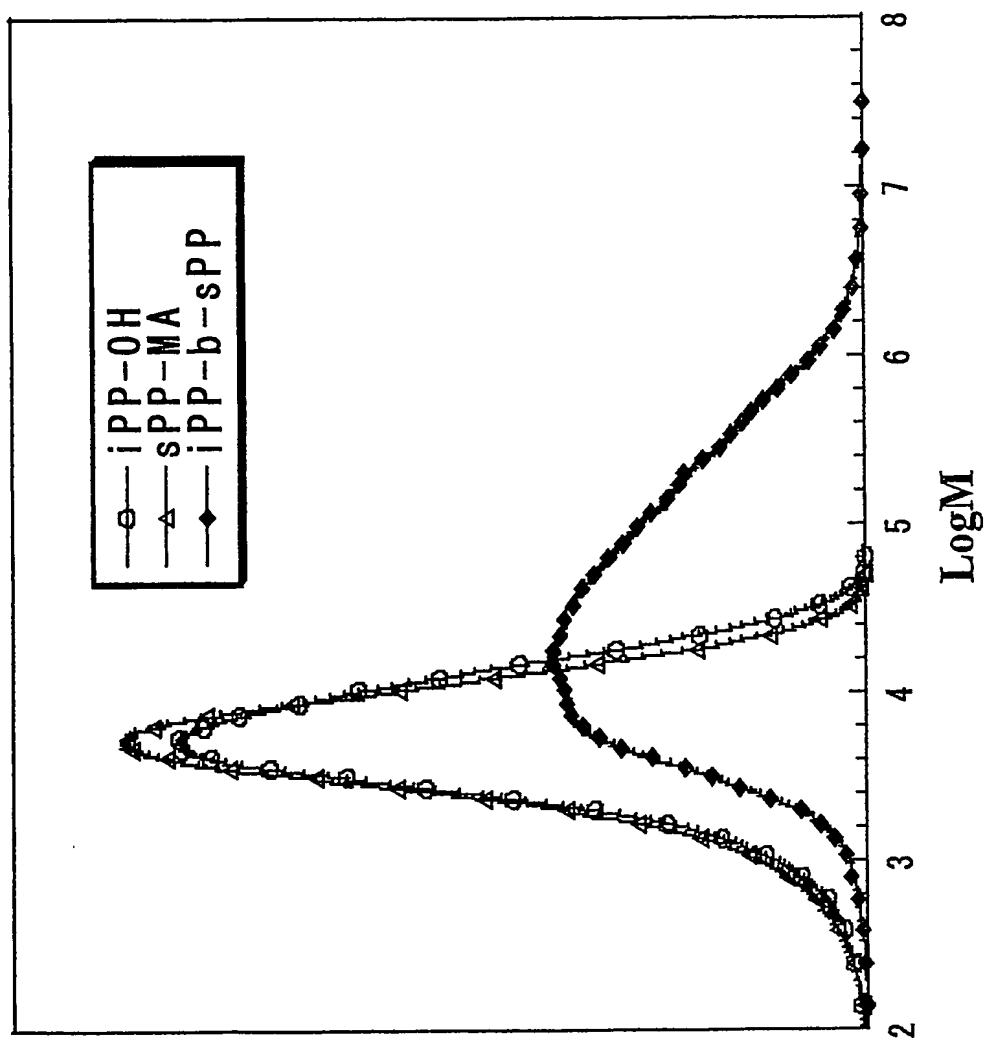


6/19

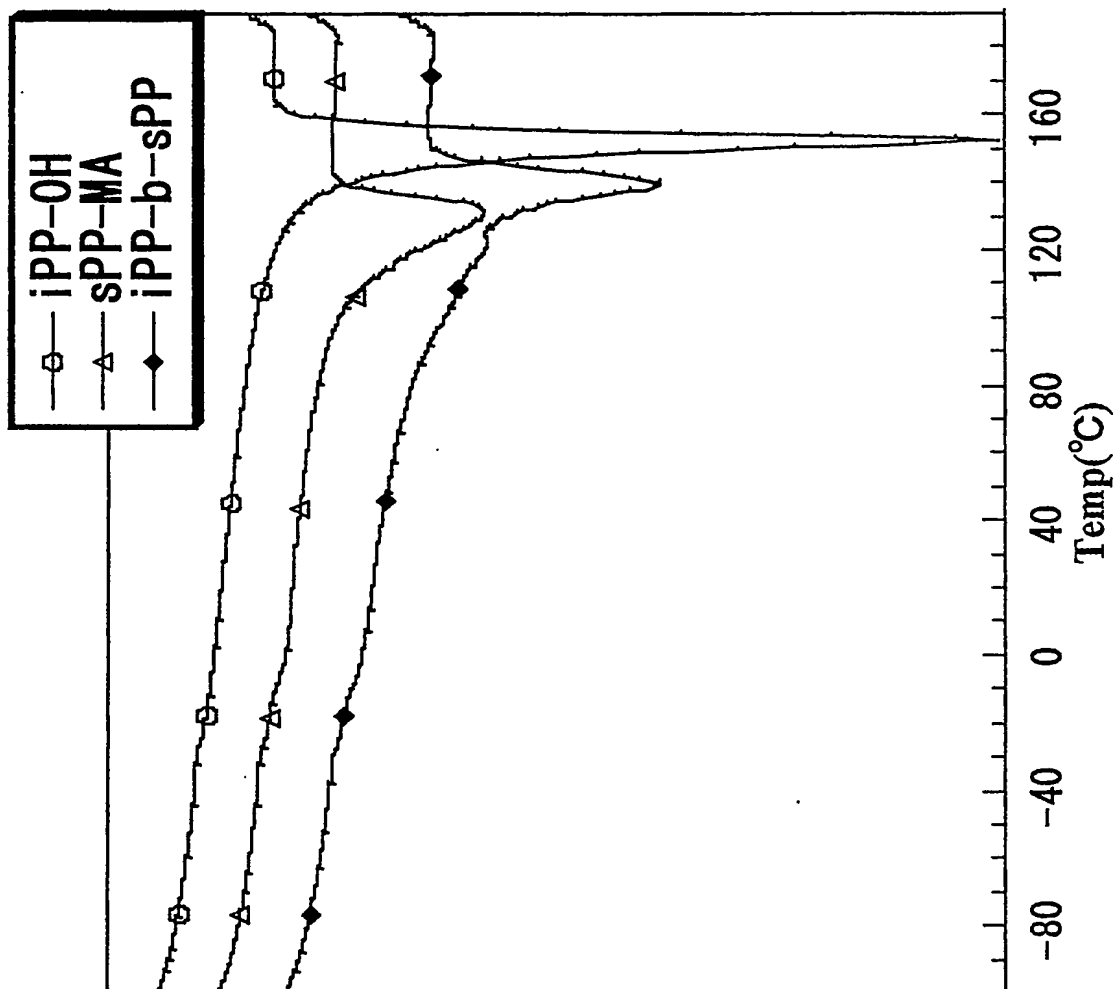




8/19

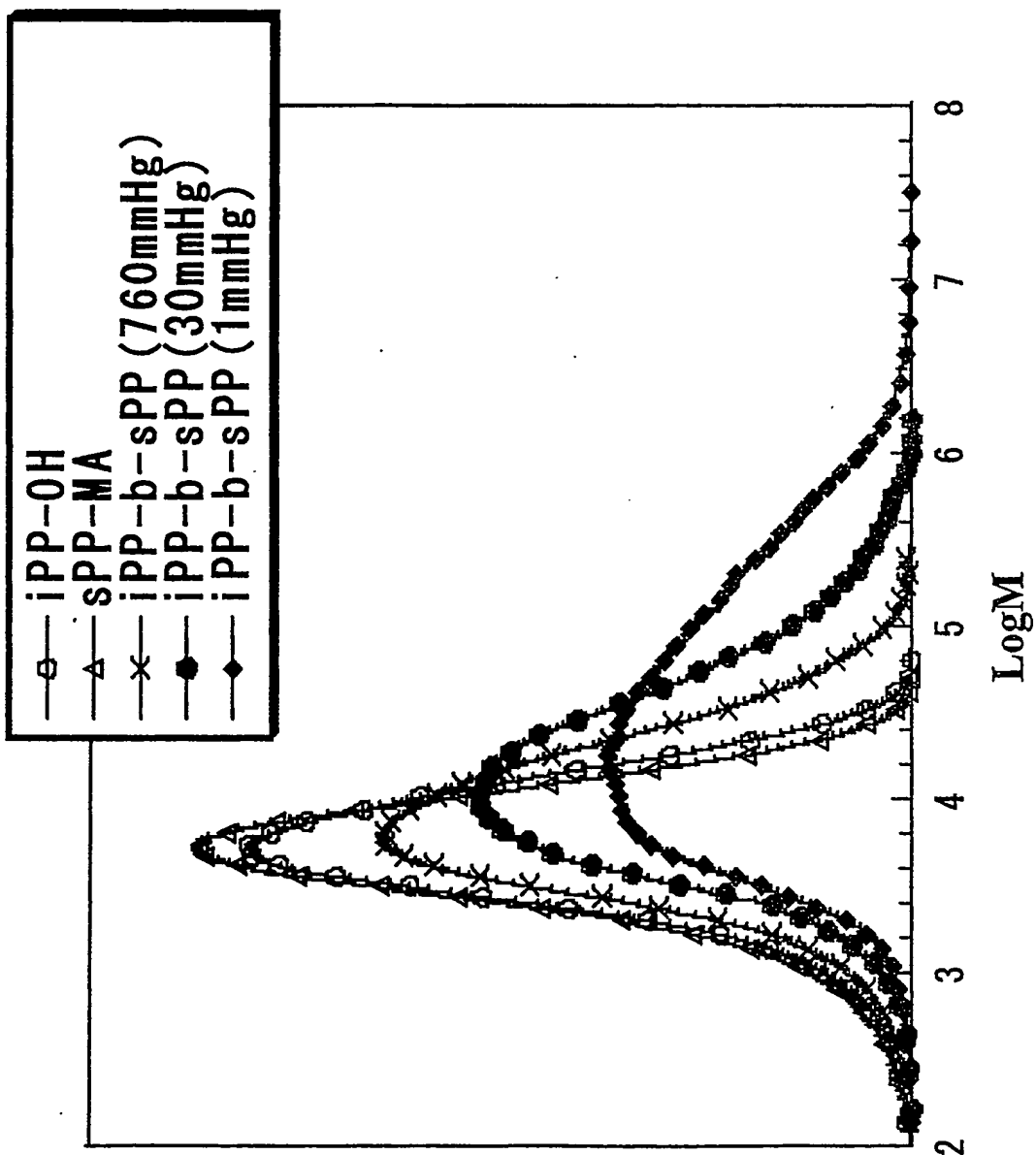


9/19



10/19

図 10



11/19

図 1 1

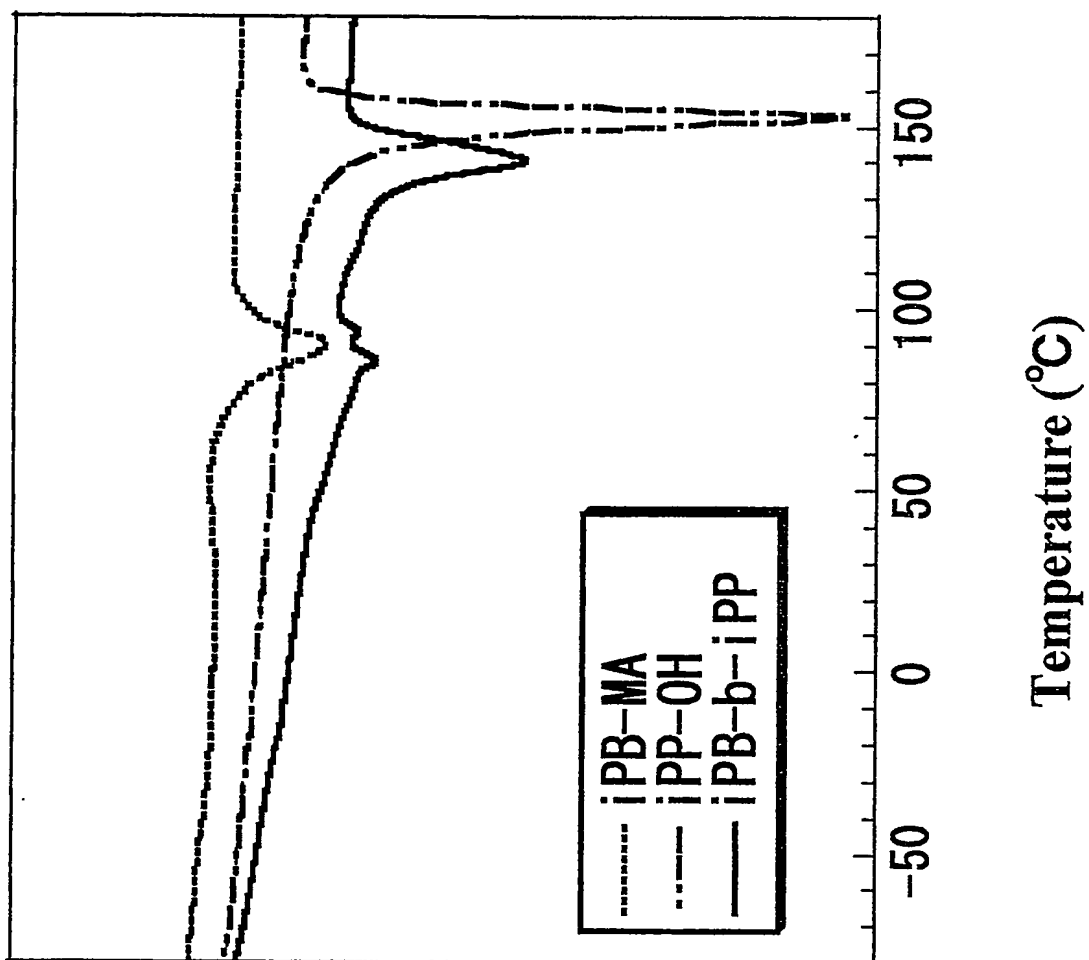
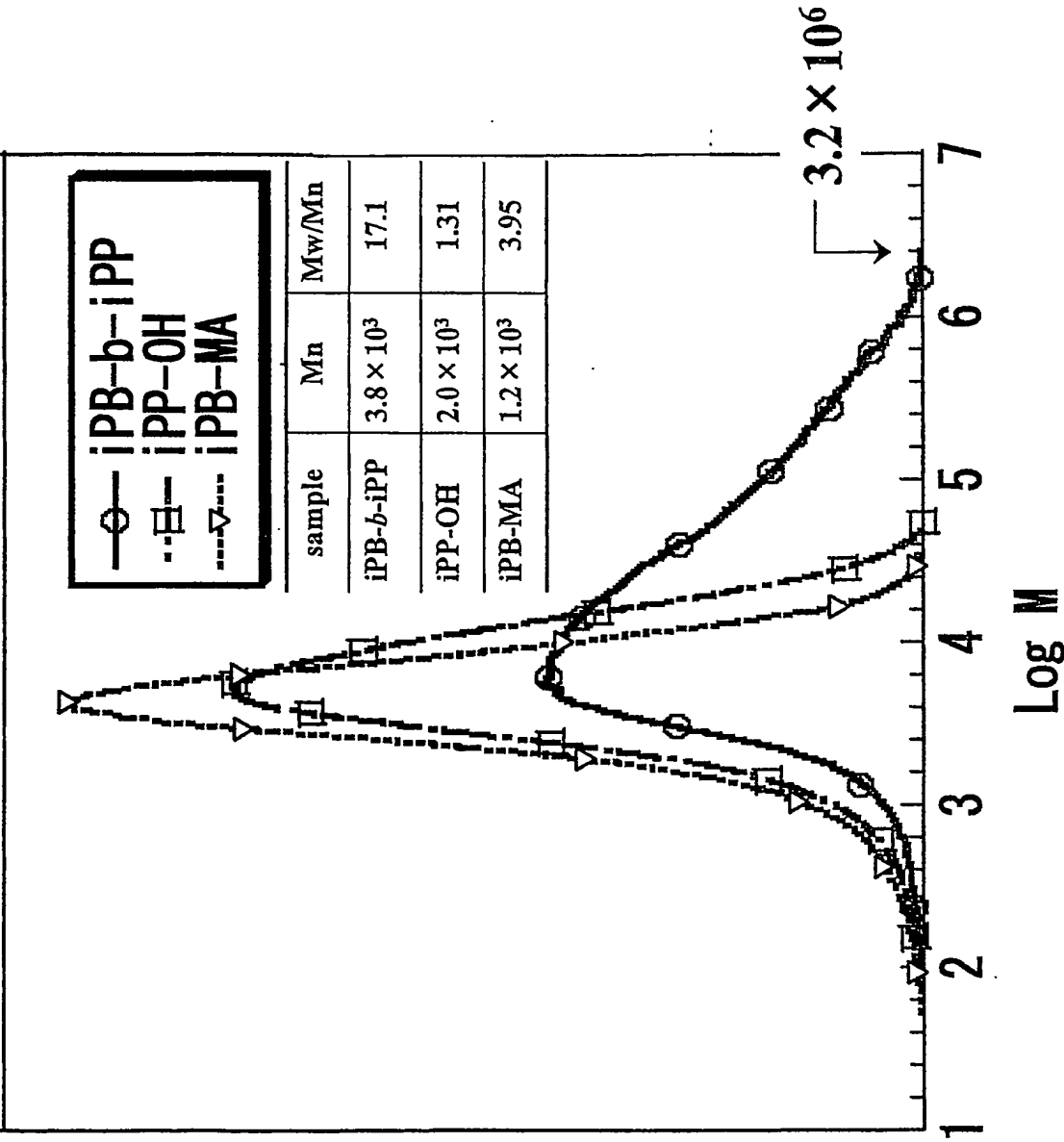


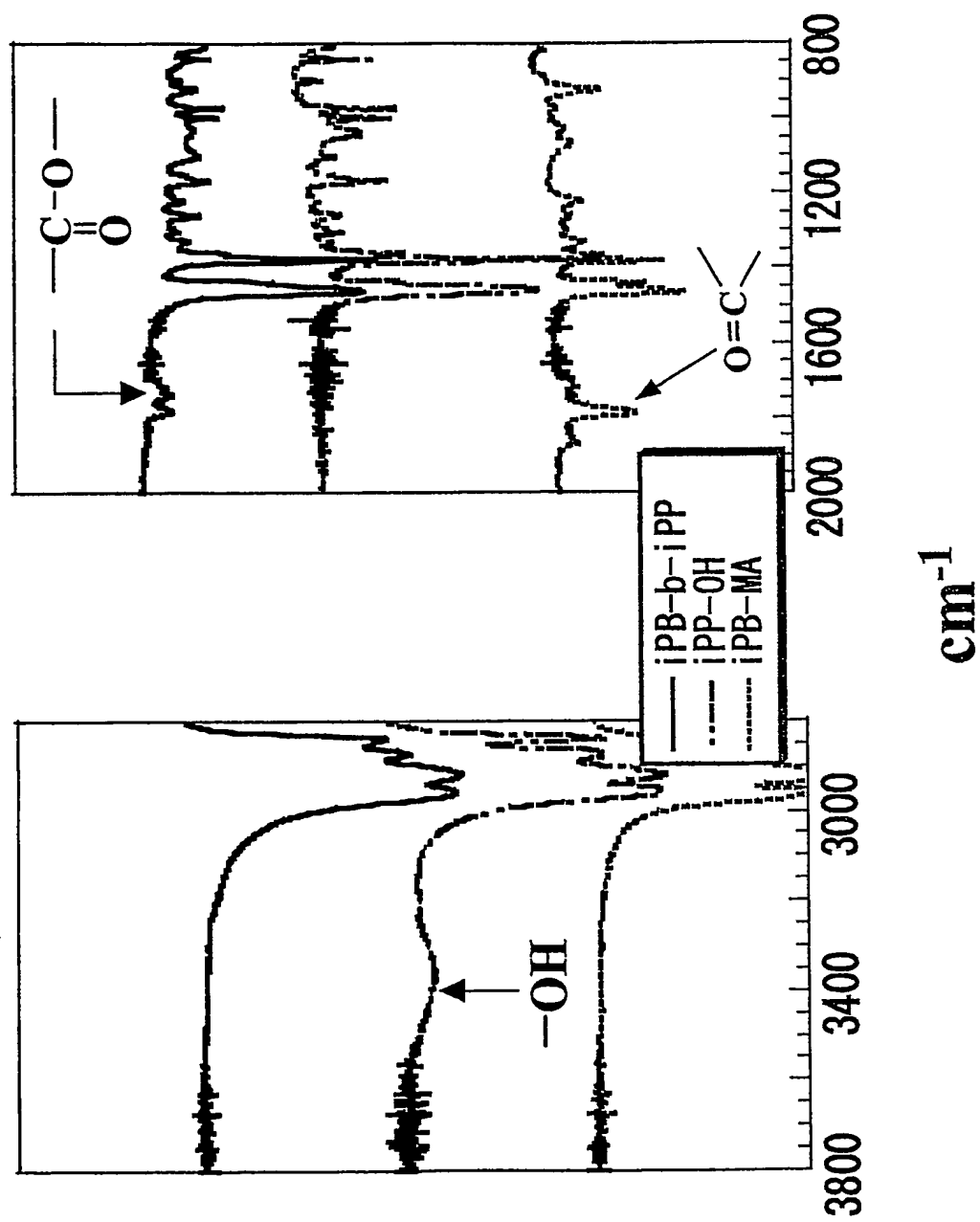
図 1 2



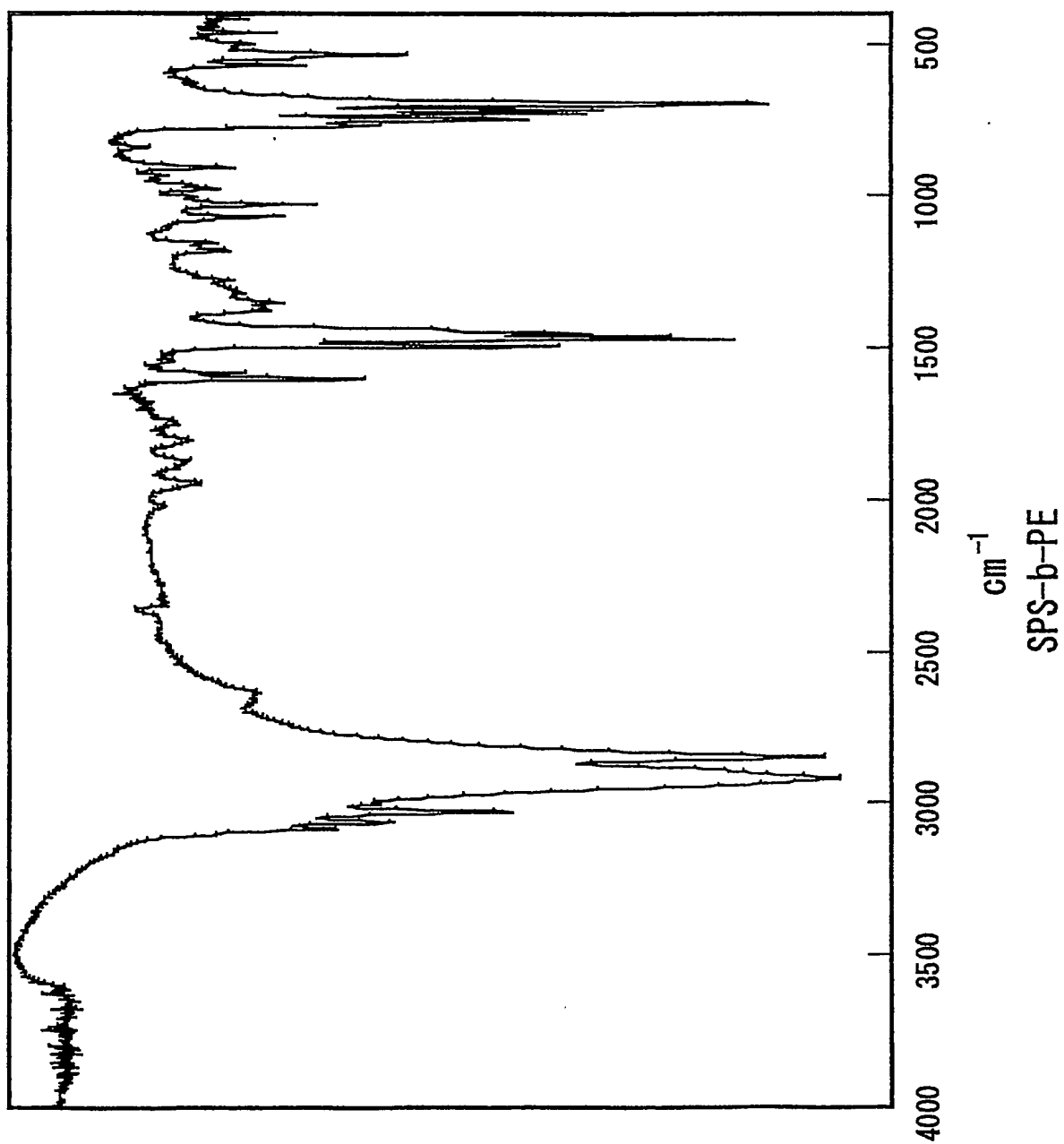


13/19

図 1 3



14/19



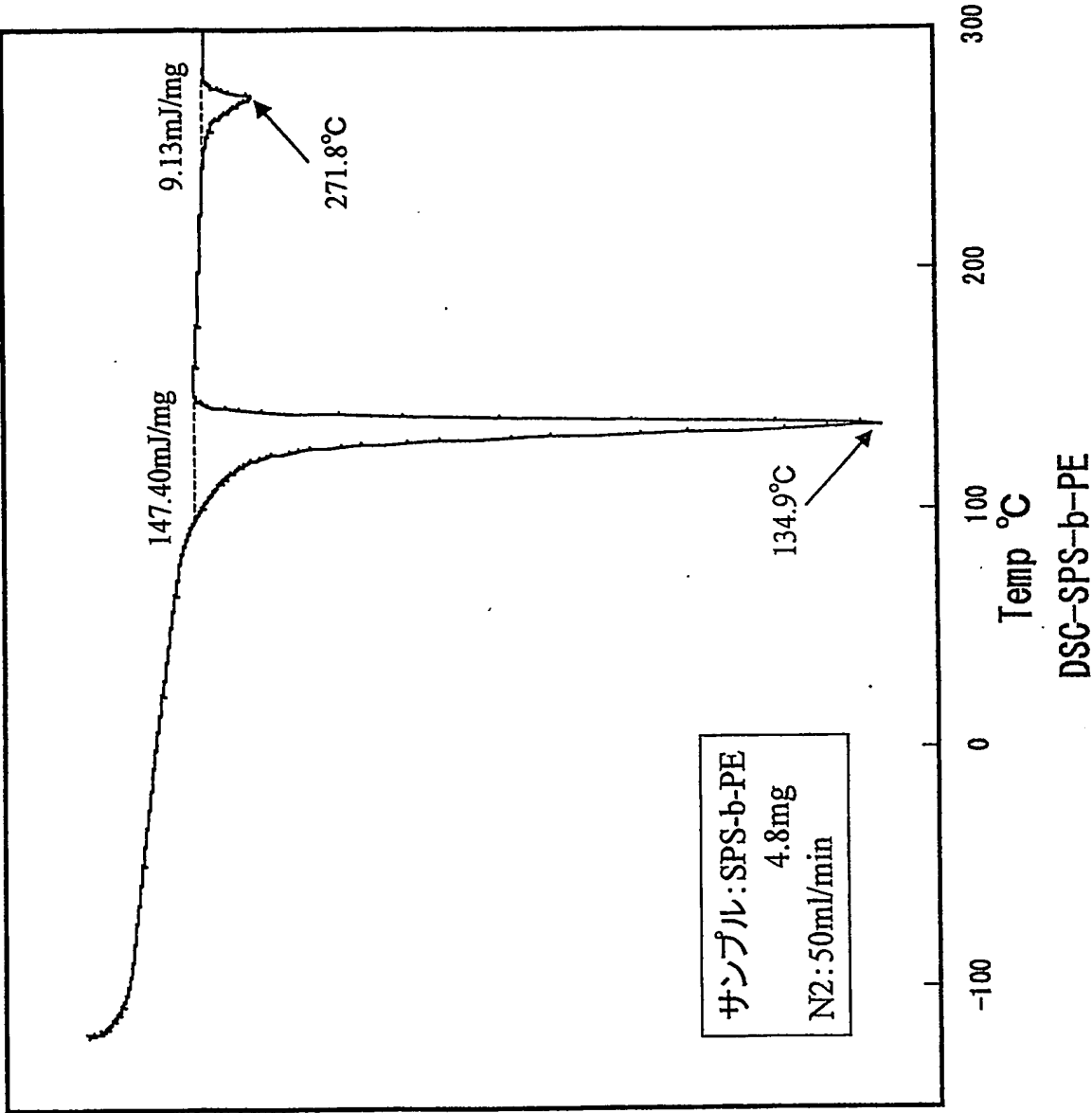
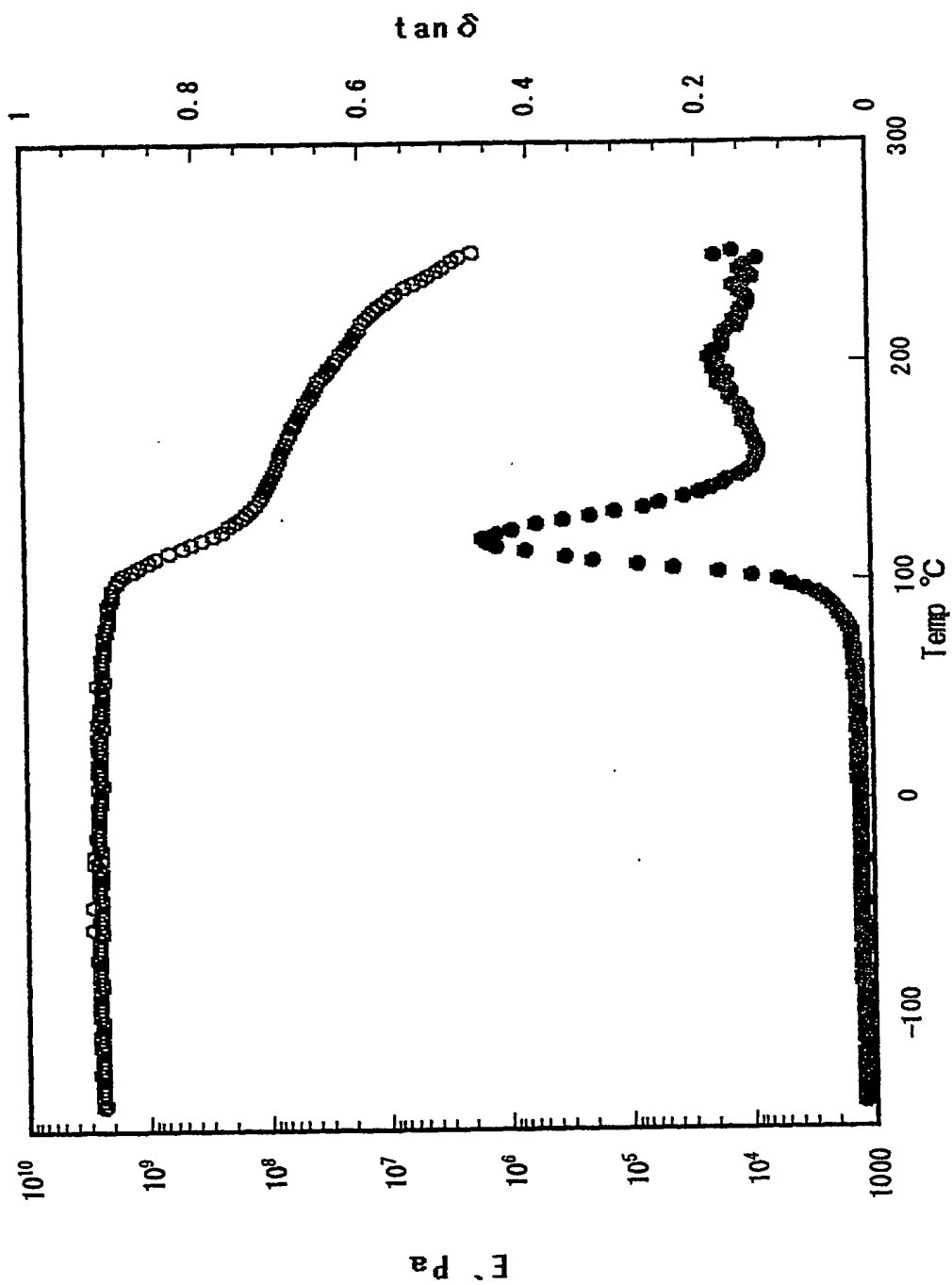


図 15

16/19



SPS Sheet

17/19

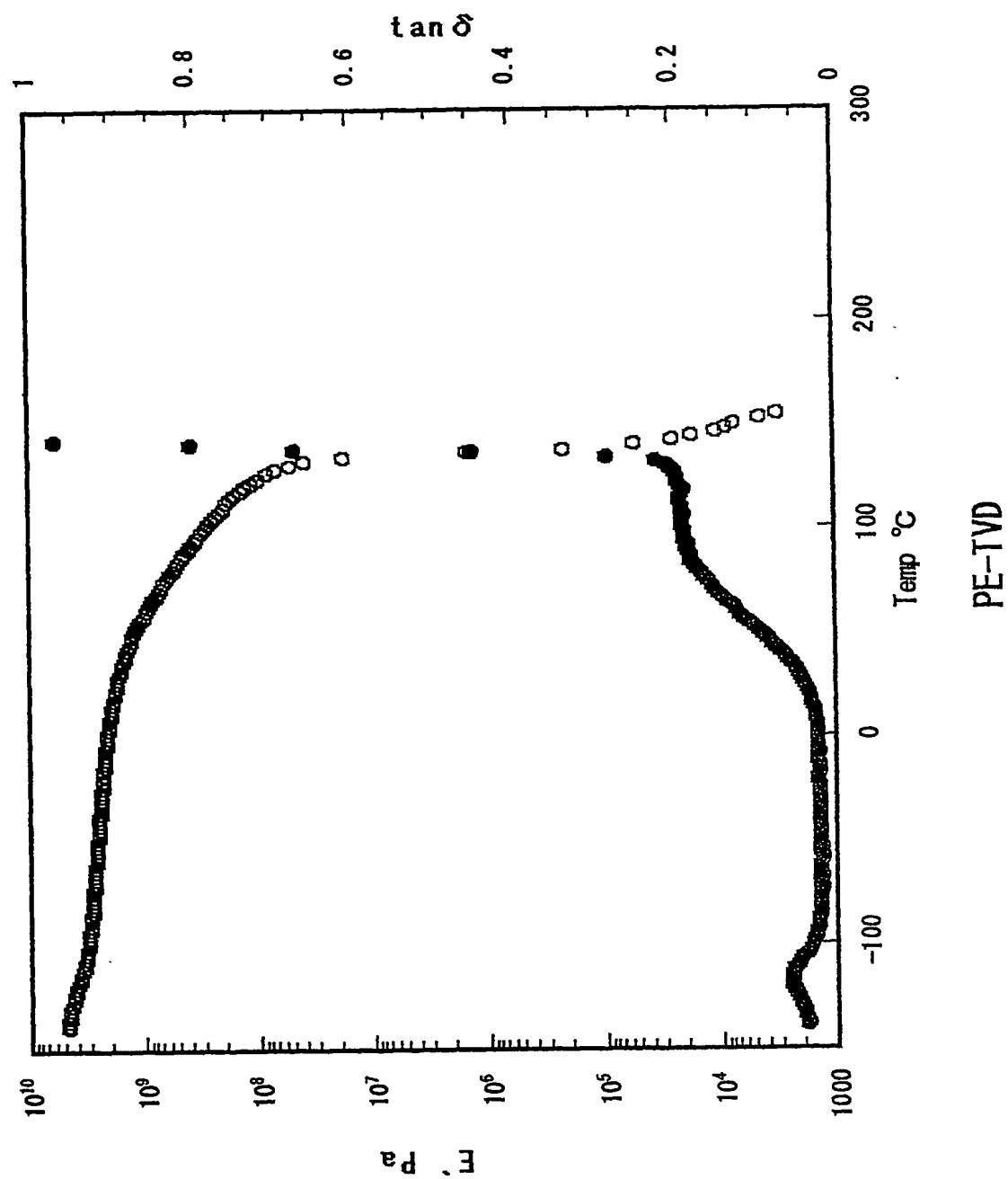
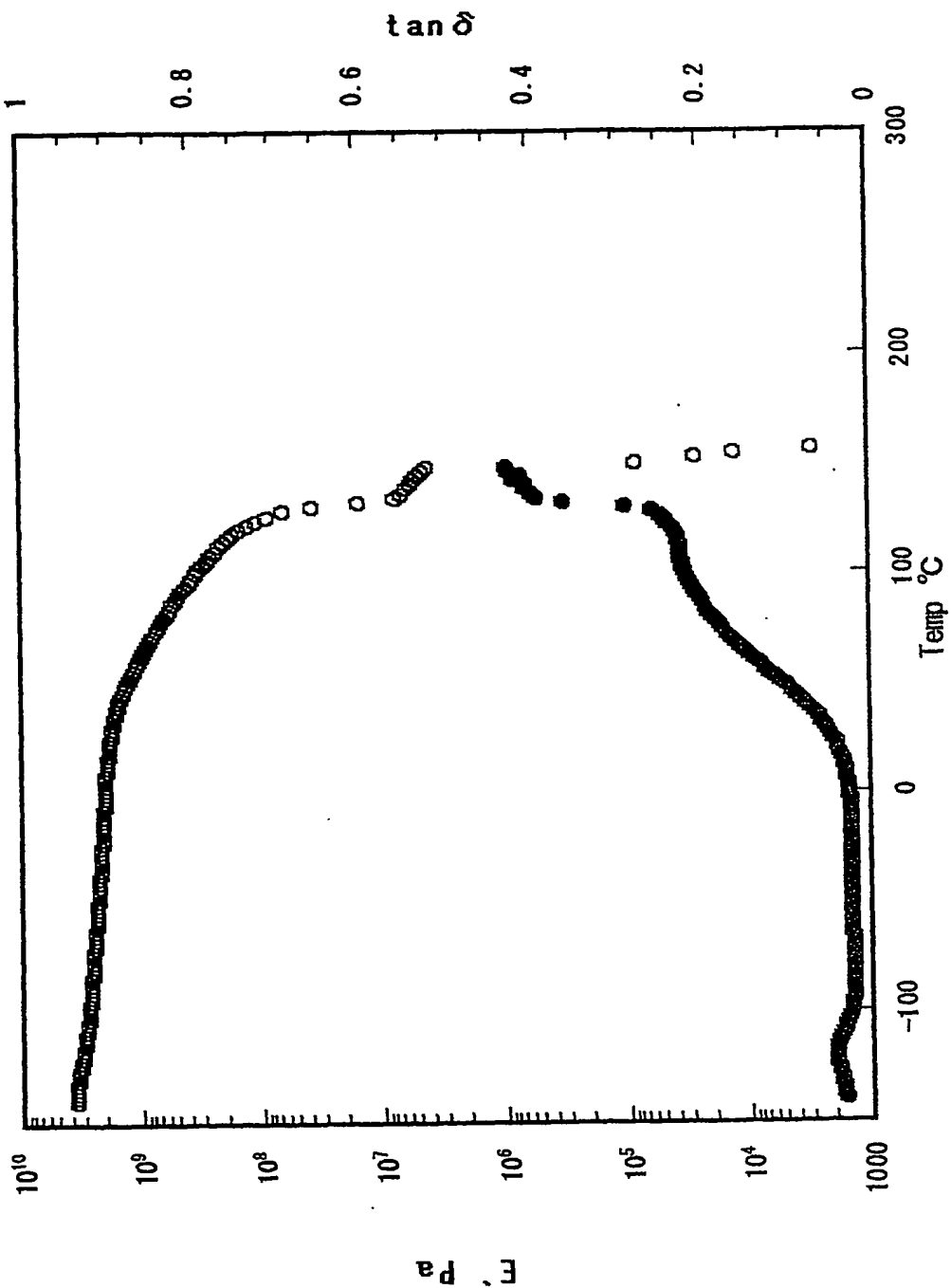


図 17

18/19

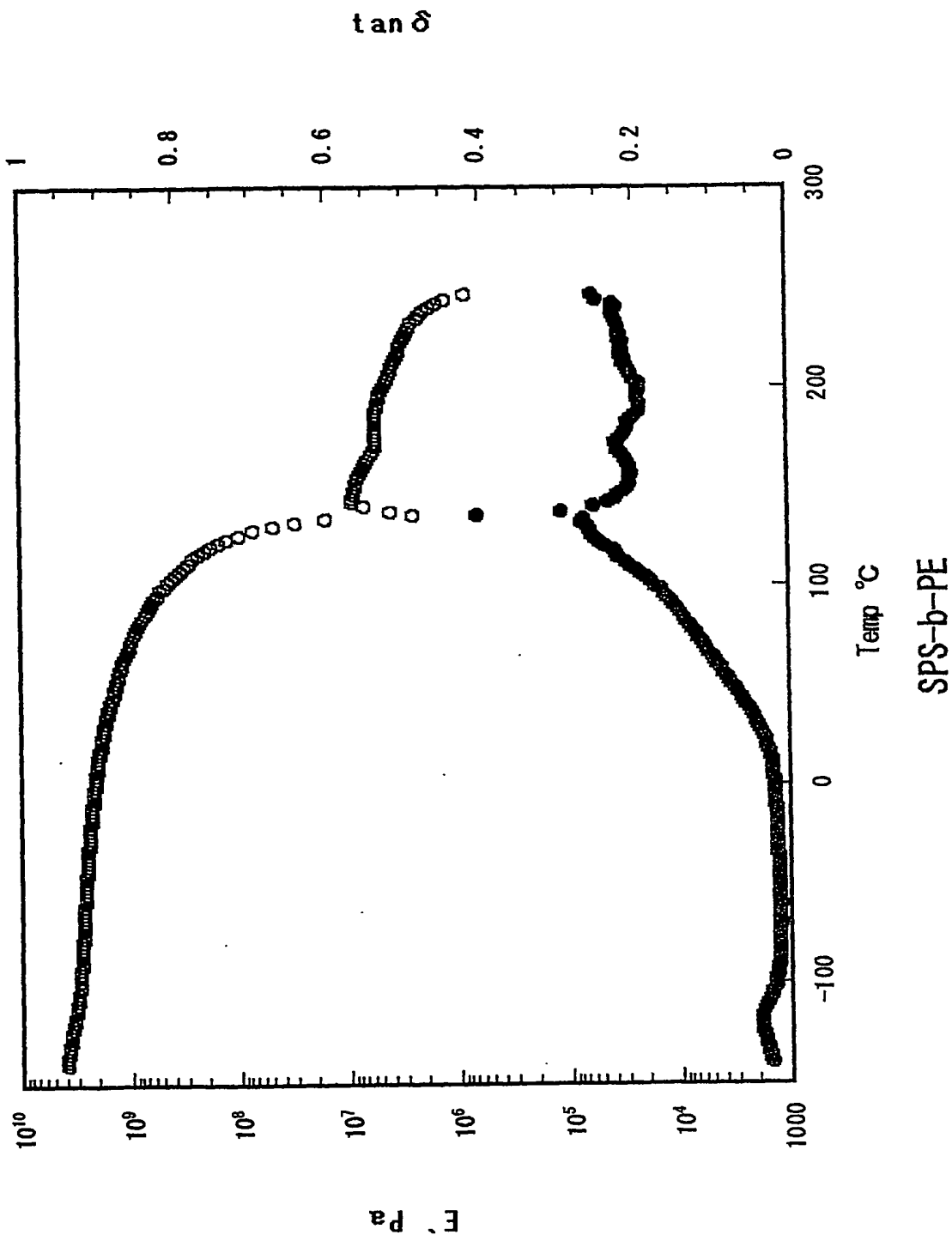
18



SPS-PE blend

19/19

図 19



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/03736

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
Int.Cl<sup>7</sup> C08G81/00, C08F8/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> C08G81/00, C08F8/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
CAS ONLINE

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| P, X      | WO 02/42340 A1 (SAN-EI KOUGYOU CORP.),<br>30 May, 2002 (30.05.02),<br>Claims; page 19, last line to page 21, line 5<br>& JP 2002-161142 A & AU 200224085 A   | 1-5                   |
| A         | JP 2001-278928 A (Mitsui Chemicals, Inc.),<br>10 October, 2001 (10.10.01),<br>Claims; pages 3 to 4; Par. Nos. [0014] to [0020]<br>& EP 1275670 A1<br>Page 12; Par. Nos. [0083] to [0086]<br>& WO 01/53369 A1 & KR 2002063300 A<br>& US 2003/0055179 A1 | 1-5                   |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

|   |  |
|---|--|
| * Special categories of cited documents:  | "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  |
| "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  | "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone   |
| "E" earlier document but published on or after the international filing date  | "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art |
| "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) | "&" document member of the same patent family  |
| "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  |  |
| "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed  |  |

Date of the actual completion of the international search  
14 May, 2003 (14.05.03)

Date of mailing of the international search report  
27 May, 2003 (27.05.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08G81/00 C08F8/00

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08G81/00 C08F8/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

|             |            |
|-------------|------------|
| 日本国実用新案公報   | 1926-1996年 |
| 日本国公開実用新案公報 | 1971-2003年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1996-2003年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1994-2003年 |

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAS ONLINE

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示   | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
|-----------------|---|------------------|
| PX              | WO 02/42340 A1 (SAN-EI KOUGYOU CO<br>RPORATION) 2002. 05. 30, 特許請求の範囲, 第<br>19頁最終行-第21頁第5行&JP 2002-161142 A<br>&AU 200224085 A  | 1-5              |
| A               | JP 2001-278928 A (三井化学株式会社) 2001.<br>10. 10, 特許請求の範囲, 第3-4頁【0014】-【002<br>0】&EP 1275670 A1, 第12頁【0083】-【00<br>86】&WO 01/53369 A1&KR 200206330<br>0 A&US 2003/0055179 A1 | 1-5              |

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

14. 05. 03

国際調査報告の発送日

27.05.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
郵便番号100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

天野 宏樹

4 J

9272

電話番号 03-3581-1101 内線 3456